This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06275384 7

TAA

Annalen

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XXXIX.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXXIX.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT FÜNFUNDSIEBZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

LEIPZIG, 1890.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

- 2123 -

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt.

Neue Folge. Band XXXIX

Erstes Heft.

Seite

Vorwort. I—IV

I. A. Winkelmann. Ueber die Zusammensetzung des Dampfes aus Flüssigkeitsgemischen 1

II. W. C. Röntgen. Electrische Eigenschaften des Quarzes. (Fortsetzung) 16

III. H. E. J. G. du Bois. Das Kerr'sche magnetooptische Phänomen 25

IV. F. Paschen. Zur Abhängigkeit der Oberflächenspannung an der Trennungsfläche zwischen Quecksilber und verschiedenen Electrolyten von der Polarisation 43

V. F. Richarz. Ueber die galvanische Polarisation von Platinelectroden in verdünnter Schwefelsäure bei grosser Stromdichtigkeit.

I. Bestimmung der Polarisation aus Intensitätsmessungen im geschlossenen Stromkreise während der Electrolyse.

II. Ueber die Abhängigkeit des Widerstandes einer Zersetzungszelle von der Stromintensität und über einige Erscheinungen an Platinelectroden von kleiner Oberfläche 67

Seite

VI. C. Bender. Brechungsexponenten normaler Salzlösungen . 89

VII. B. Walter. Ueber die scheinbare Polarität des Lichtes bei den Talbot'schen Linien 97

VIII. E. Wiedemann. Zur Geschichte der Brennspiegel . . . 110

IX. F. Neesen. Verdampfungscalorimeter 131

X. A. Eichhorn. Die Vocalsirene, eine neue Methode der Nachahmung von Vocalklängen 148

XI. J. von Kowalski. Elasticität und Festigkeit des Glases bei höheren Temperaturen 155

XII. F. Braun. Bemerkung über Deformationsströme 159

Geschlossen am 15. December 1889.

Zweites Heft.

I. M. Planck. Ueber die Erregung von Electricität und Wärme in Electrolyten 161

II. C. Fromme. Ueber das Maximum der galvanischen Polarisation von Platinelectroden in Schwefelsäure 187

III. F. Richarz. Ueber die galvanische Polarisation von Platinelectroden in verdünnter Schwefelsäure bei grosser Stromdichtigkeit.

III. Bestimmungen der galvanischen Polarisation nach einer neuen Methode 201

IV. F. Koláček. Beiträge zur electromagnetischen Lichttheorie 236

V. E. Lommel. Die Curven gleicher Lichtstärke in den Axenbildern doppelbrechender Krystalle 258

VI. K. Ångström. Beiträge zur Kenntniss der Absorption der Wärmestrahlen durch die verschiedenen Bestandtheile der Atmosphäre 267

VII. K. Ångström. Beobachtungen über die Strahlung der Sonne 294

VIII. H. Merczyng. Ueber die Bewegung von Flüssigkeiten, Wasser und Petroleum, in weiten Röhren 312

Seite

IX. E. Wiedemann. Inhalt eines Gefässes in verschiedenen Abständen vom Erdmittelpunkte nach Al Khâzinî und Roger Baco 319

X. B. Walter. Nachtrag zu der Abhandlung: „Ueber die scheinbare Polarität des Lichtes bei den Talbot'schen Linien" 320

Geschlossen am 1. Februar 1890.

Drittes Heft.

I. J. Elster und H. Geitel. Ueber Ozonbildung an glühenden Platinflächen und das electrische Leitungsvermögen der durch Phosphor ozonisirten Luft 321

II. J. Elster und H. Geitel. Ueber einen hemmenden Einfluss der Belichtung auf electrische Funken- und Büschelentladungen 332

III. P. Plessner. Ueber die Abhängigkeit des Magnetismus einiger Salze der Metalle der Eisengruppe von der Temperatur 336

IV. W. Lobach. Die anomale Rotationsdispersion in Eisen, Kobalt und Nickel 347

V. F. von Lepel. Neue Beobachtungen an gleitenden Funken 361

VI. W. G. Hankel. Die galvanische Kette 369

VII. Th. Liebisch. Ueber thermoelectrische Ströme in Krystallen 390

VIII. R. König in Paris. Ueber Stösse und Stosstöne zweier in demselben Körper erregten Schwingungsbewegungen . . . 395

IX. R. König in Paris. Ueber Klänge mit ungleichförmigen Wellen 403

X. W. Voigt. Bestimmung der Elasticitätsconstanten für Kalkspath. Unter Benutzung der Biegungsbeobachtungen von G. Baumgarten 412

XI. W. Voigt. Einige Bemerkungen über die Gleitflächen des Kalkspaths 432

XII. F. Pockels. Ueber die durch einseitigen Druck hervorgerufene Doppelbrechung regulärer Krystalle, speciell von Steinsalz und Sylvin 440

Seite

XIII. E. Wiedemann. Zur Geschichte der Lehre vom Sehen . 470

XIV. E. Pfeiffer. Nachtrag zu der Abhandlung: „Ueber die Veränderlichkeit frisch zubereiteter Flüssigkeiten“ 475

Geschlossen am 1. März 1890.

Viertes Heft.

I. P. Drude. Bestimmung der optischen Constanten der Metalle 481

II. A. Oberbeck. Ueber die freie Oberfläche bewegter Flüssigkeit; ein Beitrag zur Theorie der discontinuirlichen Flüssigkeitsbewegungen 555

III. E. Wiedemann. Ueber das Sehen durch eine Kugel bei den Arabern 565

IV. K. Wesendonck. Ueber die Durchlässigkeit einiger Gase für hochgespannte Entladungen aus einer Spitze 577

V. Ph. Lenard. Leitungswiderstand von Wismuthdraht im Magnetfelde für constante Ströme und electrische Oscillationen 619

VI. H. Classen. Leichte Herstellung der wirksamen Funken zu den Hertz'schen Versuchen 647

Berichtigung 648

Geschlossen am 15. März 1890.

Vorwort.

Ein Jahrhundert ist verflossen, seit Albrecht Carl Gren, Professor zu Halle, das „Journal der Physik“ gründete. Er selbst führte dasselbe vom Jahre 1795 bis 1797 als „neues Journal der Physik“, Ludwig Wilhelm Gilbert, sein Nachfolger im Amt und nachher Professor in Leipzig, vom Jahre 1799 bis zum Jahre 1824 unter dem Titel „Annalen der Physik“ fort. In diesem Jahre übernahm Johann Christian Poggendorff in Berlin die Redaction der nunmehr mit ihren weiteren Zielen als „Annalen der Physik und Chemie“ bezeichneten Zeitschrift und hatte das seltene Glück, dieselbe volle 53 Jahre mit höchster Anerkennung aller Fachgenossen leiten zu können. Seit dem Jahre 1877 ist die Redaction in den Händen des gegenwärtigen Herausgebers, welcher sich der Mitwirkung von H. von Helmholtz, sowie der physikalischen Gesellschaft zu Berlin zu erfreuen hat.

Mit Ausnahme der ersten Zeit der Redaction von Gilbert, während der Jahre 1799 bis 1808, ist die ganze zusammengehörige Reihe der 12 Bände des „Journals“ und der 274 Bände der „Annalen“ im Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig erschienen, vom Vater auf den Sohn und zwei Enkel und im Jahre 1887 auf die Wittwe des jüngeren sich vererbend.

Während ihres hundertjährigen Bestehens haben die Annalen ein getreues und vollständiges Abbild der Fortschritte und Wandelungen der in ihnen vertretenen physikalischen Disciplinen geboten.

Die Thätigkeit von Gren und Gilbert bestand überwiegend in sehr anerkennenswerthen Uebersetzungen und Berichten über nicht deutsche Arbeiten, denen sich eine beträchtliche Anzahl von Untersuchungen deutscher Physiker anschloss, welche meist Bestätigungen oder Erweiterungen der ersteren enthielten. Nur wenige Forscher gingen mit Erfolg auf selbständigeren Bahnen, wie der geniale, aber vielfach noch in den Anschauungen einer unklaren Naturphilosophie befangene Ritter, ferner Seebeck, Erman, Fraunhofer u. A. Dazu kamen gelegentliche meteorologische und ähnliche Beobachtungen.

Bei allen zum Theil vortrefflichen Einzelleistungen fehlte es den deutschen Gelehrten noch an einer consequent durchgeführten

Methodik der Forschung, wie sie sich namentlich in Frankreich seit den letzten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts sowohl auf Grundlage einer glänzenden Reihe quantitativer Bestimmungen, welche eine sichere Ausbildung in der experimentellen Behandlung verlangten, wie auch einer streng logisch entwickelten, mathematischen Mechanik herangebildet hatte.

Der Eintritt Poggendorff's in die Redaction der Annalen fiel in die Zeit, wo auch in Deutschland eine neue Periode der Naturforschung begann.

Während Ohm in genialster Weise, ganz unabhängig von jedem Einfluss und unter höchst ungünstigen Bedingungen, sein grosses Gesetz experimentell und theoretisch entwickelte, die Gebrüder Ernst Heinrich und Wilhelm Weber in Leipzig ihre Wellenlehre veröffentlichten, erstand eine neue chemisch-physikalische Richtung. Liebig, Mitscherlich, Wöhler, H. Rose, in Frankreich bei Gay-Lussac u. A. und in Schweden bei Berzelius in die dortige Art der Forschung eingeweiht, übertrugen dieselbe nicht nur nach Deutschland, sondern fanden in ihrer deutschen Eigenart auch durchaus neue Wege, auf denen sie in folgerichtigster Weise zunächst in der Chemie ganz neue Gebiete und Anschauungen eröffneten. Hervorragende Chemiker aus diesem Kreise, Mitscherlich, dann nach ihm Magnus, wandten sich mit grossem Erfolge der Physik zu und entwickelten die Richtung, bei welcher der chemischen Tradition entsprechend die experimentelle Forschung überwiegend in den Vordergrund trat, und die auch in der nunmehr mit vollem Recht als „Annalen der Physik und Chemie" bezeichneten Poggendorff'schen Zeitschrift vertreten ist. Die darin erschienenen Arbeiten der Berliner Physiker, Dove, Magnus, Riess u. A. legen hiervon glänzende Zeugnisse ab. Auch Poggendorff selbst schliesst sich neben seiner redactionellen Thätigkeit dieser Richtung durch hervorragende selbständige Leistungen an. Selbst diejenigen jüngeren Berliner Physiker, welche durch ihre besondere Begabung mehr der mathematischen Behandlung zugeneigt waren, konnten sich ihrem Einfluss nicht entziehen; so z. B. auch Clausius, dessen mathematische Betrachtungen auf das Innigste an die Thatsachen anknüpfen.

Ein zweiter Mittelpunkt der physikalischen Forschung bildete sich in Göttingen, wo Gauss und Wilhelm Weber gleich vollendete mathematische und experimentelle Methoden in schönem Ebenmaass nebeneinander, zunächst bei der Erforschung der Gesetze des Erdmagnetismus, in Anwendung brachten, dann aber auch auf andere Gebiete, speciell die Electricitätslehre, übertrugen und später auf ihre jüngeren Mitarbeiter vererbten.

Endlich zog Ernst Franz Neumann in Königsberg durch seine ausgezeichneten Vorträge über mathematische Physik, denen sich auch praktische Uebungen anschlossen, eine grössere Anzahl von Schülern herbei. Wie ihr ebensowohl in der mathematischen, wie in der experimentellen Behandlung der Physik hochbedeutender Meister, wirkten auch sie forschend nach beiden Richtungen, so sein hervorragendster Schüler Gustav Kirchhoff. Indess überwog doch bei Vielen das mathematische Interesse. Das Aufblühen dieser mehr mathematischen Richtung wurde noch dadurch gefördert, dass bei den Prüfungen für die Befähigung zum mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterricht an höheren Lehranstalten der Schwerpunkt auf die mathematische Ausbildung gelegt wurde.

Die Leistungen dieser verschiedenen Schulen kommen in den in den Annalen veröffentlichten Abhandlungen fast vollständig zum Ausdruck, nicht minder aber auch die Arbeiten einzelner, nicht unmittelbar mit ihnen in Zusammenhang stehender Physiker, wie Plücker u. A. Von Anfang an hat Poggendorff dabei mit grosser Sorgfalt jedes persönliche Element aus den Discussionen ausgeschlossen.

Die kleinen Gegensätze, welche sich Anfangs zwischen der experimentellen und mehr mathematischen Schule in der, namentlich bei jüngeren Forschern naturgemässen, überwiegenden Werthschätzung ihrer besonderen Richtung äusserten, fanden ihren ersten Ausgleich in der physikalischen Gesellschaft zu Berlin, welche, im Jahre 1844 aus einem physikalischen „Colloquium“ von Magnus hervorgegangen, bald die Mehrzahl der deutschen Physiker umfasste und dieselben einander näher rückte. Ihre grosse Bedeutung für die Förderung der physikalischen Forschung durch wechselseitige Anregung, durch einen edlen, von persönlichen Motiven freien wissenschaftlichen Wettstreit ihrer Mitglieder, durch Sammlung der zerstreuten Kräfte zur Herausgabe der hochwichtigen „Fortschritte der Physik“ wird namentlich von denen ganz besonders geschätzt werden, welche ihr seit den ersten Jahren ihres Bestehens angehörten.

Durch die auf dem Titel der Annalen seit dem Jahre 1877 erwähnte „Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft“ wird bezeugt, dass die in derselben vereinten deutschen Physiker die von Poggendorff mit so grossem Erfolg angestrebte Zusammenfassung der deutschen physikalischen Forschung in den Annalen anerkennen und auch ferner aufrecht erhalten wollen.

Ein weiteres mächtiges Mittel, durch welches die verschiedenartigen Richtungen in der Physik vereint wurden, war die Grün-

dung von physikalischen Staatslaboratorien, in denen die jungen Physiker neben ihren mathematischen Studien auch eine, früher nur schwierig zu erlangende, regelrechte experimentelle Erziehung geniessen konnten. Das erste Institut dieser Art ist wiederum von MAGNUS im Anschluss an sein früheres kleines Privatlaboratorium gegründet worden, in welchem er mit ungewöhnlicher Liberalität und Hingebung einzelne strebsame junge Gelehrte durch seine persönliche Anleitung zur experimentellen Arbeit heranzog. Die gleichmässige Ausbildung nach beiden Seiten ermöglichte es nunmehr nicht nur besonders begabten Studirenden, an der praktischen und theoretischen physikalischen Forschung theilzunehmen, sondern auch Anderen, welche dieselbe mehr äusseren Zwecken dienstbar machten, Untersuchungen anzustellen, die eine Förderung der Wissenschaft in sich schliessen.

Auch diese Arbeiten durften in den Annalen nicht fehlen, falls sie die Entwickelung der Physik in vollem Maasse darstellen sollten, und so ist ihr Umfang in dem letzten Jahrzehnt bedeutend angewachsen.

Trotz der Vermehrung der Originalarbeiten in den Annalen blieb POGGENDORFF dem Grundsatz seiner Vorgänger treu, auch von den wichtigsten ausländischen Arbeiten Rechenschaft zu geben. Er selbst bearbeitete und übersetzte mit unermüdlichem Fleiss in vortrefflicher Weise die Arbeiten von FARADAY, FRESNEL, REGNAULT und vielen Anderen. Allmählich wuchsen indess die Ergebnisse der deutschen Forschung so sehr an, dass die ausländischen Arbeiten immer mehr in den Hintergrund traten. Deshalb begründete POGGENDORFF noch in seinem letzten Lebensjahre die von ihm schon früher geplanten, von Anfang an von EILHARD WIEDEMANN redigirten „Beiblätter zu den Annalen", in welchen kurze, rein sachliche Berichte über alle irgendwie zugänglichen, nicht in den Annalen selbst erscheinenden Abhandlungen möglichst bald nach ihrer Veröffentlichung gegeben werden sollten.

Möge es auch in dem neuen Jahrhundert der Annalen der Physik und Chemie den Herausgebern und Verlegern vergönnt sein, getreu ihren Aufgaben, die Errungenschaften der physikalischen Disciplinen zur Befriedigung der Fachgenossen und in würdiger Weise möglichst vollständig als Gemeingut der Wissenschaft zusammenfassen zu können.

Leipzig, am 1. Januar 1890.

G. Wiedemann.

1890. № 1.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXIX.

I. *Ueber die Zusammensetzung des Dampfes aus Flüssigkeitsgemischen*[1]*;* *von A. Winkelmann.*

In einer Arbeit: „Ueber die Dampfspannung von verdünnten Lösungen flüchtiger Stoffe“ hat Hr. Planck[2]) im Anschluss an seine früheren Untersuchungen eine theoretische Formel entwickelt, welche die Differenz der Concentrationen des Flüssigkeitsgemisches und des aus demselben austretenden Dampfes angibt.

Qualitativ stimmt das Resultat der Planck'schen Untersuchung mit den Ergebnissen überein, welche Hr. Konowalow[3]) gefunden hat, und welche sich so ausdrücken lassen: Wird die Spannkraft des Lösungsmittels durch Auflösung eines Stoffes vermindert, so ist dieser Stoff in dem Dampfe der Mischung in geringerem Procentgehalt enthalten, als in der flüssigen Mischung; ein Beispiel dieser Art bietet die Auflösung von Ameisensäure in Wasser. Wird dagegen die Spannkraft des Lösungsmittels durch Auflösen eines Stoffes vermehrt, so ist dieser Stoff in dem Dampfe der Mischung in grösserem Procentgehalt enthalten, als in der flüssigen Mischung; die Lösung von Isobutylalkohol in Wasser bietet ein Beispiel dieser zweiten Art. Die Unterschiede, welche sich nach Planck bei dieser Mischung zeigen, sind sehr gross: enthält die Mischung 6,1 Gewichtstheile

1) Im Auszuge in der Sitzung der med.-naturw. Gesellschaft in Jena vom 8. Nov. 1889 mitgetheilt.

2) Planck, Zeitschr. für physik. Chem. **2.** p. 405. 1888.

3) Konowalow, Wied. Ann. **14.** p. 48. 1881.

Isobutylalkohol auf 93,9 Wasser, so enthält der Dampf, welcher aus dieser Mischung sich bildet, etwa 66 Gewichtsprocente Alkohol[1]); die Alkoholmenge ist also im Dampfe etwa zehnmal so gross als in der Flüssigkeitsmischung.

So viel mir bekannt, sind quantitative Untersuchungen über die Zusammensetzung des Dampfes, welcher über einem Flüssigkeitsgemisch sich befindet, noch nicht ausgeführt. Die Destillation unter geringem Druck, an welche man zuerst denkt, ist für die vorliegende Frage deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft, weil sich die Zusammensetzung der Mischung bei der Destillation in jedem Momente ändert; die Gesammtänderung (bezogen auf den Anfang und den Schluss der Operation) wird um so bedeutender sein, je grösser der Bruchtheil ist, welcher die destillirte gegenüber der ursprünglichen Menge ausmacht. Soll den theoretischen Anforderungen Genüge geschehen, so darf das Destillat nur einen verschwindenden Bruchtheil des Rückstandes bilden.

Die Untersuchung so geringer Mengen Flüssigkeit ist auf optischem Wege durch Bestimmung der Brechungsexponenten mit Hülfe eines Totalreflectometers möglich. Für den Abbe'schen Apparat dieser Art, welcher mir zur Verfügung stand, genügte eine Flüssigkeitsmenge von 0,08 g; der Apparat gab Resultate für die Brechungsexponenten, welche in den Einzelbeobachtungen bis auf $0{,}0_3 2$ übereinstimmten. Ich habe deshalb auf dem angedeuteten Wege eine Untersuchung durchgeführt, um das Ergebniss der Planck'schen Formel direct experimentell zu prüfen.

Der Gang der Untersuchung ist folgender:

1) Es wird eine Mischung hergestellt, für welche diejenigen Daten bestimmt sind, durch welche sich die Concentrationsdifferenz der Mischung und des Dampfes nach der Planck'schen Formel berechnen lässt.

2) Es wird der Brechungsexponent der Mischung und derjenige des condensirten Dampfes (letzterer in hinreichend kleiner Menge gewonnen) ermittelt.

3) Es werden die Brechungsexponenten für eine grössere Anzahl Mischungen durch das Totalreflectometer bestimmt,

1) Mit wachsender Temperatur nimmt diese Menge etwas zu.

und aus den so gefundenen Resultaten wird der Brechungsexponent als Function des Procentgehaltes dargestellt.

4) Mit Hülfe der eben genannten Beziehung wird aus dem Brechungsexponenten des condensirten Dampfes der Procentgehalt des Dampfes ermittelt und mit dem von der Theorie verlangten Werthe verglichen.

§ 1.

Die Formel Planck's, welche die Concentrationsdifferenz der Mischung und des Dampfes angibt, lautet:

$$(1) \qquad c_1 - c_1' = \frac{p_0 - p}{p_0}.$$

Hierin bedeutet c_1 die Concentration der Mischung, c_1' diejenige des Dampfes, p den Dampfdruck der Flüssigkeitsmischung und p_0 den Druck des gesättigten Wasserdampfes bei der gleichen Temperatur, für welche p gilt.

Die Concentrationen c_1 und c_1' ergeben sich aus den Gleichungen:

$$(2) \qquad c_1 = \frac{n_1}{n + n_1}; \qquad c_1' = \frac{n_1'}{n' + n_1'}.$$

Hier bedeutet n_1 die Zahl der Molecüle des gelösten Stoffes und n die Zahl der Wassermolecüle in der Mischung; die Werthe n_1' und n' stellen die entsprechenden Grössen für den Dampf dar. Es ist bei Ableitung der Gleichung (1) vorausgesetzt, dass n gross gegen n_1, und dass n' gross gegen n_1' sei.

Der von Planck seiner Rechnung zu Grunde gelegte Isobutylalkohol, von dem schon oben die Rede war, eignet sich nach der hier in Aussicht genommenen Methode für die quantitative Untersuchung nicht, weil derselbe nur theilweise in Wasser löslich ist. Sobald daher mehr Alkohol in dem Dampfe sich vorfindet, als das flüssige Wasser zu lösen vermag, wird der condensirte Dampf keine homogene Masse bilden, sondern aus zwei Schichten bestehen, von denen die obere, wie schon Konowalow nachwies, Alkohol, die untere Wasser als vorwiegenden Bestandtheil enthalten muss. Trotzdem sich infolge dessen, wie erwähnt, keine quantitative Bestimmung in bequemer Weise ausführen lässt, wurde doch ein Versuch mit Isobutylalkohol gemacht. Das Destillat, herrührend aus einer Mischung von 6,1 Isobutylalkohol und 93,9 Wasser und bestehend aus zwei bis drei Tropfen, zeigte in der That eine Grenzschicht; wurde das Destillat geschüt-

telt, so trat Trübung auf, und brachte man von der getrübten Flüssigkeit einen kleinen Theil auf das Totalreflectometer, so sah man im Gesichtsfeld zwei Grenzen von hell und dunkel. Die eine Grenze entsprach dem Brechungsexponenten 1,3897, die andere 1,3426, während der reine Isobutylalkohol 1,3958 und das reine Wasser 1,3331 zeigte. Hierdurch ist nachgewiesen, dass das Destillat aus zwei getrennten Bestandtheilen zusammengesetzt ist; der eine dieser Bestandtheile enthält eine gesättigte Lösung von Alkohol in Wasser, der andere eine solche von Wasser in Alkohol. Da die Mischung, aus welcher das Destillat gewonnen wurde, nur 6,1 Proc. Alkohol enthält, so folgt aus der Schichtenbildung, dass das Destillat bedeutend alkoholreicher ist.

Eine genauere Untersuchung lassen die Mischungen von Propylalkohol in Wasser zu. Der Propylalkohol hat vor der Ameisensäure, welche ebenfalls von Planck berechnet wurde, den Vorzug, dass der Brechungsexponent desselben grösser als derjenige der Ameisensäure ist, durch welchen Umstand bedingt wird, dass aus dem Brechungsexponenten einer Mischung sich mit grösserer Genauigkeit die procentische Zusammensetzung ermitteln lässt.

Es wurde zunächst eine Lösung von 6,2 Gewichtsprocenten Propylalkohol und 93,8 Wasser hergestellt. Da das Moleculargewicht des Alkohols (C_3H_8O) gleich 60 ist, so war:

$$c_1 = \frac{\frac{6{,}2}{60}}{\frac{93{,}8}{18} + \frac{6{,}2}{60}} = 0{,}019.$$

In der folgenden Tabelle ist in der ersten Reihe die Temperatur t, in der zweiten Reihe der Druck p, welcher von Konowalow für die obige Mischung bei der Temperatur t beobachtet wurde, angegeben; in der dritten Reihe steht der Druck des gesättigten Wasserdampfes p_0, welcher t entspricht; die drei folgenden Reihen enthalten unmittelbar deutliche Grössen; die vorletzte Reihe enthält die Concentration c_1' des Dampfes, welche nach der Formel (1) berechnet wurde[1]); in der letzten Reihe sind endlich die Ge-

1) Es wurde hierbei für die rechte Seite der Gleichung (1) das Mittel der nicht unbeträchtlich verschiedenen Werthe von $(p - p_0)/p$ und $(p - p_0)/p_0$ zu Grunde gelegt.

wichtsprocente Alkohol angegeben, welche der Concentration c_1' entsprechen.

Tabelle I.

Mischung aus 6,2 Proc. Propylalkohol
und 93,8 „ Wasser.

t	p mm	p_0 mm	c_1	$\frac{p-p_0}{p}$	$\frac{p-p_0}{p_0}$	c_1'	Gewichtsproc. Alkohol d. condens. Dampfes berechnet aus c_1'
17,65	20,8	15,0	0,019	0,279	0,386	0,351	64,2
40,3	79,4	55,7	„	0,298	0,425	0,380	67,2
51,0	138,7	96,7	„	0,303	0,434	0,387	67,7

Während also die Mischung nur 6,2 Proc. Alkohol enthält, soll nach der Formel Planck's der Dampf, welcher aus dieser Mischung sich entwickelt, mehr als 60 Proc. Alkohol enthalten.

§ 2.

Die Condensation des Dampfes wurde in folgender Weise ausgeführt. Eine Flasche von 1 l Inhalt wurde bis zur Hälfte mit der zu untersuchenden Mischung gefüllt und durch einen Kork geschlossen, welcher drei Durchbohrungen hatte, von denen die eine durch ein Thermometer ausgefüllt wurde, während die beiden anderen Glasröhren enthielten. Die letzteren waren an beiden Enden offen; eine derselben wurde mit einer Trockenflasche, die mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt war, verbunden und tauchte bis nahe an den Boden des Gefässes in die Mischung; die andere, welche nur eben den Kork durchsetzte, wurde mit einem u-förmigen weiten Rohre verbunden und letzteres an eine Saugpumpe angeschlossen. Die Flasche mit der Mischung stand bis an den Kork in einem Wasserbade, das u-förmige Rohr in einer Kältemischung von Eis und Chlornatrium von etwa ($-18°$). Durch die Wirkung der Pumpe wird trockene Luft in die Mischung eingeführt, hier nimmt dieselbe die Dämpfe der Mischung auf, welche dann ihrerseits in dem u-förmigen Rohr condensirt werden.

Ausserdem wurde in folgender Weise die Condensation bewirkt. Das mit der Schwefelsäureflasche in Verbindung stehende Rohr wurde abgeschmolzen und dann die Luftverdünnung oberhalb der Mischung so weit getrieben, dass ein schwaches Sieden der Flüssigkeit eintrat.

In der folgenden Tabelle sind einige Beobachtungen, die nach beiden Methoden ausgeführt wurden, zusammengestellt.

Tabelle II.

Mischung aus 6,2 Proc. Propylalkohol
und 93,8 „ Wasser.

Nr.	Temperatur der Mischung	Diff. d. Brechungsexponenten d. condens. Dampfes und des reinen Wassers [1])	Bemerkungen
1	42,0	0,0357	Durchsaugen der Luft
2	40,0	0,0382	„
3	40,5	0,0439	Sieden unter schwachem Druck
4	40,5	0,0426	
5	40,0	0,0400	
6	39,5	0,0399	
7	39,5	0,0399	

Je grösser der Zahlenwerth in der letzten Reihe ist, um so alkoholreicher war der condensirte Dampf, der untersucht wurde; die Werthe zeigen nach zwei Richtungen bedeutende Unterschiede. Zunächst sind die Zahlen, welche beim Durchsaugen der Luft erhalten wurden, beträchtlich kleiner, als die übrigen, bei denen unter Druckverminderung die Mischung in ein schwaches Sieden versetzt wurde. Ferner zeigen die fünf letzten Werthe auch unter sich beträchtliche Differenzen; nur die Nrn. 5, 6 und 7 stimmen fast vollkommen überein. Die Erklärung für diese letzte Thatsache ist folgende. Wenn der Versuch beginnt (Nr. 3), so tritt eine theilweise Condensation des Dampfes ein, ehe letzterer in das u-förmige Rohr eintritt; über dieses Condensationsproduct, welches bedeutend alkoholreicher als die Mischung ist, geht der später entstehende Dampf weiter fort und findet hier Gelegenheit, mehr Alkohol aufzunehmen, als seiner ursprünglichen Zusammensetzung entspricht. Nach einiger Zeit tritt ein stationärer Zustand ein, der dann erreicht ist, wenn der Dampf,

1) Es ist überall diese Differenz angegeben, weil das Totalreflectometer während der Versuche einmal neu justirt, und weil die Beobachtung nicht immer bei der gleichen Temperatur ausgeführt wurde. Vor jeder Versuchsreihe wurde der Brechungsexponent des Wassers von neuem bestimmt, um sicher vergleichbare Werthe zu erhalten. Die Beobachtungen wurden bei Beleuchtung mit Natriumlicht ausgeführt.

trotzdem er über eine Flüssigkeit fortschreitet, seine Zusammensetzung nicht mehr ändert; die folgenden Werthe werden dann keine Differenzen untereinander mehr zeigen Es ist dieser Zustand bei den Nrn. 5—7 erreicht. Dabei ist noch zu bemerken, dass bei den Nrn. 6 und 7 das u-förmige Rohr, in welchem die Condensation stattfand, nicht in einer Kältemischung (Eis und Salz) von etwa (−18°), sondern in einer solchen von etwa (−70°) stand, welche durch einen Brei von fester Kohlensäure und Aether gebildet war. Da bei (−18°) eine wenn auch nur geringe Dampfbildung des Condensationsproductes unzweifelhaft stattfindet, war es nicht ausgeschlossen, dass die Zusammensetzung dieses Productes sich noch nachträglich ändert; ferner war es möglich, dass nur ein Theil der Dämpfe in dem u-förmigen Rohr condensirt wurde (der Rest also in die Pumpe überging), und dass der flüchtigere Bestandtheil weniger als der andere an dieser Condensation theilnahm. Bei der Condensation in der Nähe von (−70°) waren beide Einflüsse jedenfalls geringer als bei (−18°), und wenn einer derselben überhaupt von Bedeutung war, so hätte sich dies durch eine Differenz in den Resultaten geltend machen müssen. Die fast vollkommene Uebereinstimmung bei (−18°) und (−70°) beweist, dass dies nicht der Fall war.

Die Versuche Nr. 1 und 2, bei denen die Luft durch die Mischung gesaugt wurde, liefern, wie erwähnt, für den Brechungsexponenten bedeutend kleinere Werthe, als die übrigen durch Sieden unter geringem Druck erhaltenen Bestimmungen; im ersteren Falle ist also der Alkoholgehalt des Dampfes kleiner. Man kann verschiedene Ursachen für diese Differenz als massgebend ansehen.

1) Es ist möglich, dass die Zusammensetzung des Destillationsproducts durch die vorbeistreichende Luft zu Gunsten des Wassergehaltes sich ändert. Jeder der vorliegenden Versuche beansprucht etwa 5 Minuten, während beim Sieden schon 20 bis 40 Secunden genügten. Um über den etwaigen Einfluss der Luft Aufschluss zu erhalten, wurde ein Destillat bezüglich des Brechungsexponenten untersucht und dann das u-förmige Rohr mit dem Rest des Destillates wieder in die Kältemischung zurückgebracht und ein trockener Luftstrom

5 Minuten lang darüber geführt. Es zeigte sich in der That eine Verminderung des Brechungsexponenten um 0,001. Da aber die hier zu erklärenden Unterschiede bedeutend grösser sind, und da bei den Versuchen die vorbeistreichende Luft nicht trocken, sondern wenigstens soweit mit Dämpfen angefüllt ist, als der niedrigsten Temperatur ihres Weges entspricht, so kann die vorbeistreichende Luft nicht die Ursache der fraglichen Differenzen sein.

2) Die Mischung füllt das Gefäss nicht vollständig aus, die von der Mischung nicht berührten Theile des Gefässes sind aber mehr oder weniger von der Flüssigkeit benetzt. Diese Flüssigkeitshaut wird, wenn ein Theil verdampft, alkoholärmer, und deshalb ist es möglich, dass schliesslich die Verdampfung zum Theil von einer alkoholärmeren Flüssigkeitsschicht herrührt, und so ein alkoholärmeres Destillat erzeugt wird. Um dies zu prüfen, wurde während des Versuches bei durchgehender Luft das Gefäss mit der Mischung lebhaft geschüttelt und hierdurch eine Gleichmässigkeit aller etwa verdampfenden Oberflächenschichten hergestellt. Es fand sich, dass das Schütteln gar keinen Einfluss in einem bestimmten Sinne äusserte.

3) Die Luft ging durch eine mässig hohe Schicht von concentrirter Schwefelsäure, konnte vielleicht noch etwas Feuchtigkeit enthalten und so das Destillat alkoholärmer erscheinen lassen, als eine ganz trockene Luft bewirkt haben würde. Es wurde deshalb noch eine zweite Flasche mit Schwefelsäure eingeschaltet, sodass die Luft jetzt vor ihrem Eintritt in die Mischung zwei Flaschen mit Schwefelsäure zu durchlaufen hatte; auch dies hatte keinen Einfluss auf die Resultate.

4) Es ist möglich, dass die Dämpfe, welche in die trockene Luftblase aus der Mischung eindringen und sich in der Luftblase ausbreiten, nicht die gleiche Zusammensetzung haben, wie die Dämpfe, welche in einem abgeschlossenen Raume über der Mischung nach genügend langer Zeit, wenn ein stationärer Zustand eingetreten ist, sich befinden. Das Eindringen der Dämpfe in die Luftblase ist ein Diffusionsvorgang, und wenn die Bestandtheile der Dämpfe, welche aus dem Gemisch austreten, eine verschiedene Diffusions-

geschwindigkeit der Luft gegenüber besitzen, so wird, falls die Luft nicht vollständig mit den Dämpfen gesättigt ist, jener Dampf gegenüber dem anderen bevorzugt sein, dessen Diffusionscoëfficient der grössere ist. Nun ist nachgewiesen, dass der Diffusionscoëfficient von Wasserdampf in Luft etwa 2,7 mal so gross ist, als jener von Propylalkoholdampf in Luft.[1]) Es wird daher der nicht gesättigte Dampf in der Luftblase alkoholärmer aus der Mischung aufsteigen, als er im Sättigungszustande sein würde. — Wenn die vorstehende Entwickelung bei den Versuchen zutrifft, so müssen sich alkoholreichere Condensationsproducte ergeben, wenn man die Luft langsamer durch die Mischung treten lässt, und ferner müssen die Werthe constant werden, sobald die Geschwindigkeit der Blasenentwickelung der Luft unterhalb einer gewissen Grenze bleibt. Dies zeigte sich in der That, man erhielt folgende Werthe.

Tabelle III.

Mischung aus 6,2 Proc. Propylalkohol.
und 93,8 „ Wasser.

Nr.	Temperatur der Mischung	Diff. der Brechungsexponenten d. condens. Dampfes und des reinen Wassers	Bemerkungen
8	40,0°	0,0327	Sehr schnelles Durchgehen der Luft
9	40,0	0,0344	
10	41,0	0,0382	Weniger schnelles Durchgehen
11	41,5	0,0411	Sehr langsames Durchgehen
12	42,0	0,0414	„ „ „
13	41,5	0,0403	„ „ „

Wie man sieht, bewirkt eine allmähliche Verminderung der Geschwindigkeit, mit welcher die trockene Luft die Mischung durchsetzt, eine weitergehende Steigerung des Brechungsexponenten und damit des Alkoholgehaltes des Destillates. Nimmt man das Mittel der drei letzten Werthe, welche die Differenz der Brechungsexponenten darstellen, so erhält man

1) Der Diffusionscoëfficient Wasserdampf-Luft bei 0° ist 0,2162 (Winkelmann, Wied. Ann. **36.** p. 103. 1889); der Diffusionscoëfficient Propylalkoholdampf-Luft bei 0° ist 0,0803 (Winkelmann, Wied. Ann. **26.** p. 127. 1885).

0,0409, und dies ist der Grenzwerth, der bei hinreichend kleiner Geschwindigkeit des Luftdurchganges erreicht wird. Die Unterschiede, welche die Tabelle II für die beiden Gruppen der Versuche zeigt (Nr. 1 und 2 einerseits, Nr. 5, 6, 7 andererseits), sind daher in der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der Dämpfe von Wasser und Propylalkohol gegenüber Luft begründet. Die beiden endgültigen Werthe:

0,0409 für die Methode des Luftdurchganges Temp. 41,7 (Nr. 11, 12, 13)
0,0399 „ „ „ „ Siedens „ 39,7 (Nr. 5, 6, 7)

zeigen nur mehr eine kleine Differenz, welche zum Theil noch durch die verschiedene Temperatur erklärt wird.

§ 3.

Nachdem im vorigen Paragraphen die Einzelheiten, welche bei der Beobachtung von Bedeutung sind, angegeben wurden, möge es genügen, im Folgenden für drei verschiedene Temperaturen die Mittelwerthe mitzutheilen.

Tabelle IV.

Mischung aus 6,2 Proc. Propylalkohol.
und 93,8 „ Wasser.

Temperatur der Mischung	Differenz der Brechungsexponenten des condensirten Dampfes und des reinen Wassers	Alkoholgehalt des condens. Dampfes in Gewichtsproc. abgeleitet aus	
		der Diff. der Brechungsexponenten	der Planck'schen Formel (1)
31,5	0,0379	52,3	66,0
40,7	0,0404	57,4	67,2
51,5	0,0420	60,8	67,7

Um die Abhängigkeit des Brechungsexponenten der Mischung von dem Alkoholgehalt zu erhalten, wurden sieben Mischungen hergestellt und deren Brechungsexponenten bestimmt. Die so erhaltenen Werthe wurden durch eine Gleichung von der Form:

(3) $$y = ax + bx^2$$

dargestellt, in welcher y den Ueberschuss des Brechungsexponenten der Mischung gegenüber reinem Wasser, und x den Gehalt der Mischung an Propylalkohol, ausgedrückt in

Gewichtsprocenten, bezeichnet. Die Constanten a und b hatten folgende Werthe:

$$a = \quad 0{,}000\,930\,76$$
$$b = -\,0{,}000\,003\,947\,6.$$

Die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Gehalt an Propylalkohol in Gewichtsproc.	Differenz der Brechungsexponenten der Mischung und des Wassers		Differenz
	beobachtet	berechnet	
0	0	0	0
6,2	0,0056	0,0056	0
20,5	0,0180	0,0174	+6
49,5	0,0364	0,0364	0
66,6	0,0439	0,0445	−6
75,5	0,0478	0,0478	0
80,2	0,0495	0,0492	+3
88,8	0,0521	0,0515	+6
100,0	0,0536	0,0536	0

Mit Hülfe der Formel (3) wurde dann aus den beobachteten Werthen der Tabelle IV (Differenz der Brechungsexponenten) der Alkoholgehalt des condensirten Dampfes berechnet; die Resultate sind in der vorletzten Verticalreihe der Tabelle IV angegeben. Auf die Differenzen, welche diese Werthe gegenüber der Planck'schen Formel zeigen, wird im folgenden Paragraphen eingegangen.

§ 4.

Planck hat noch eine zweite Formel für die Concentrationsdifferenz angegeben, welche die Verdampfungswärme und die Siedetemperatur des Wassers bei dem Drucke p benutzt, und welche nach der Ansicht des Autors zuverlässigere Werthe liefert, als die erste Formel, welche von der Druckdifferenz ausgeht. Die betreffende Formel lautet:

$$(4) \qquad c_1 - c_1' = (\vartheta - \vartheta_0)\frac{7380 - 6{,}531\,.\,\vartheta_0}{\vartheta_0^{\,2}}.$$

Hier bezeichnet ϑ die Siedetemperatur (vom absoluten Nullpunkt aus gerechnet) der Mischung, ϑ_0 diejenige des Wassers bei dem Drucke p. Berechnet man nach dieser Formel die Concentrationen, so erhält man:

Tabelle V.

Mischung aus 6,2 Proc. Propylalkohol
und 93,8 „ Wasser.

p	$(\vartheta - 273)$	$(\vartheta_0 - 273)$	c_1	c_1'	Gewichtsprocente Alkohol des condens. Dampfes ber. nach Formel (4).
20,8	17,65	23,0	0,019	0,351	64,2
79,4	40,3	47,1	„	0,370	66,1
138,7	51,0	58,5	„	0,375	66,7

Eine Vergleichung der letzten Verticalreihe mit der entsprechenden der Tabelle I zeigt, dass die Formel (4) und die Formel (1) für die Temperatur 17,65 zu dem gleichen Resultate führt; für die beiden höheren Temperaturen liefert die Formel (4) etwa um 1 Proc. kleinere Werthe.

Nach der Theorie nimmt der Alkoholgehalt des Dampfes mit wachsender Temperatur zu; dieses Resultat zeigen auch die Versuche (vgl. Tab. IV), nur dass bei den letzteren die Zunahme beträchtlicher ist. Die beobachteten Werthe sind indess sämmtlich kleiner, als die berechneten, und zwar beträgt der Unterschied im Mittel etwa 10 Gewichtsprocente.

Bezüglich dieses Unterschiedes ist Folgendes zu bemerken. Die der Entwicklung Planck's zu Grunde liegende Voraussetzung einer starken Verdünnung bei der untersuchten Mischung ist nicht genügend erfüllt; insbesondere ist aber diese Voraussetzung (dass nämlich n' gross gegen n_1' sei) bei dem Dampfe nicht erfüllt. Für den Dampf, welcher 60 Proc. Propylalkohol enthält, ist das Verhältniss n'/n_1' nur 2,2. Ferner ist es unwahrscheinlich, dass der von mir benutzte Propylalkohol genau die gleiche Dampfspannung besitzt, wie der von Konowalow untersuchte und der Berechnung zu Grunde gelegte. Berücksichtigt man diese beiden Umstände, so kann die Differenz von Beobachtung und Berechnung nicht auffallend erscheinen; das Resultat aber, dass eine Mischung, welche 6,2 Proc. Propylalkohol enthält, bei 51,5° einen Dampf aussendet, welcher einen Alkoholgehalt von 60,8 Proc. besitzt, konnte kaum erwartet werden. Dieses Resultat ist dadurch von besonderem Interesse, weil die Dampfdrucke

von reinem Propylalkohol und reinem Wasser nur ganz geringe Unterschiede zeigen (vgl. den folgenden §).

§ 5.

Konowalow hat ausser der eben benutzten Mischung von 6.2 Gewichtsprocenten Propylalkohol und 93,8 Wasser noch fünf weitere Mischungen untersucht; von diesen lässt die alkoholreichste, welche 88,8 Alkohol und 11,2 Wasser enthält, mit einer gewissen Einschränkung noch eine Prüfung der Planck'schen Formel zu. Man kann diese Mischung als eine solche betrachten, in welcher Alkohol das Lösungsmittel, und Wasser der gelöste Bestandtheil ist. Es bezeichnet dann in der Planck'schen Formel (1):

$$c_1 - c_1' = \frac{p_0 - p}{p_0}$$

p_0 den Druck des gesättigten Alkoholdampfes, während ebenso wie früher p den Dampfdruck des Flüssigkeitsgemisches darstellt.

Um den Druck p_0 für diejenige Temperatur zu erhalten, für welche von Konowalow der Druck p bestimmt ist, stelle ich im Folgenden die von Konowalow beobachteten Drucke p_0 mit denjenigen zusammen, welche der gesättigte Wasserdampf für die gleiche Temperatur besitzt.

Tabelle VI.

Temperatur	Druck des Dampfes von Propylalkohol p_0	Wasser p_0'	Differenz $p_0' - p_0$
11,5	8,1	10,1	2,0
16,8	10,0	14,2	4,2
21,8	17,2	19,4	2,2
28,35	24,7	28,6	3,9
30,6	29,5	32,6	3,1
33,75	35,7	38,9	3,2
39,1	48,3	52,3	4,0
49,2	85,3	88,4	3,1
52,35	101,0	103,3	2,3
16,5	10,9	13,9	3,0
52,4	101,1	103,6	2,5

Man sieht aus dieser Uebersicht, dass der Druck des Propylalkohols in dem bezeichneten Temperaturintervall überall etwas kleiner, als der Druck des Wassers ist; die beiden zuletzt angegebenen Werthe beziehen sich auf ein zweites

Präparat, welches ebenfalls von Konowalow untersucht wurde.

Der Druck des Propylalkohols wurde dementsprechend aus dem Druck des Wassers für folgende Temperaturen berechnet.

Temperatur	Druck des Dampfes von Propylalkohol p_0	Wasser p_0'	Differenz
19,4	14,0	16,7	2,7
32,55	33,2	36,4	3,2
42,2	58,2	61,7	3,5
51,2	95,2	97,6	2,4

Die folgende Tabelle ist ebenso eingerichtet, wie die Tabelle I.

Tabelle VII.

Mischung aus 11,2 Proc. Wasser
und 88,8 „ Propylalkohol.

t	p	p_0	c_1	$\frac{p-p_0}{p}$	$\frac{p-p_0}{p_0}$	c_1'	Gewichtsproc. Wasser d. condens. Dampfes berechnet aus c_1'
19,4	19,4	14,0	0,296	0,280	0,386	0,629	33,7
32,55	42,7	33,1	„	0,222	0,287	0,551	26,9
42,2	74,1	58,1	„	0,214	0,278	0,539	26,1
51,2	119,2	95,6	„	0,201	0,251	0,522	24,7

Wie aus der letzten Reihe der vorstehenden Tabelle hervorgeht, enthält der Dampf etwa zwei- bis dreimal soviel Wasser, als das Gemisch, aus welchem er sich bildet. Der erste Werth 33,7 für die Temperatur 19,4° ist wohl am unsichersten, weil hier der Werth von p_0 sich nicht sehr genau berechnen lässt. Die zweite Formel Planck's für die Concentrationsdifferenz konnte hier nicht benutzt werden, weil die Verdampfungswärme des Propylalkohols als Function der Temperatur, soviel ich weiss, nicht untersucht ist.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe zusammengestellt, welche sich bei der Untersuchung der obigen Mischung ergaben, wenn dieselbe in ein schwaches Sieden versetzt wurde.

Tabelle VIII.

Mischung aus 11,2 Proc. Wasser
und 88,8 „ Propylalkohol.

Temperatur der Mischung	Diff. d. Brechungsexpon. d. condens. Dampfes und d. Wassers	Gehalt des cond. Dampfes nach der Beobachtung an		Gehalt des cond. Dampfes an Wasser nach der Theorie
		Alkohol	Wasser	
27°	0,0479	75,8	24,2	27,5
45	0,0484	77,4	22,6	25,7

Die beiden Werthe der letzten Verticalreihe, welche die Gewichtsprocente des condensirten Dampfes an Wasser nach der Theorie darstellen, sind aus den entsprechenden Werthen der Tabelle VII durch Interpolation gefunden. Die beobachteten Werthe sind um etwa 3 Gewichtsprocente kleiner, als die von der Theorie verlangten. Es gilt aber für die untersuchte Mischung in erhöhtem Maasse, was in § 4 von der theoretischen Forderung der hinreichenden Verdünnung gesagt wurde. Es soll für die Mischung n gross gegen n_1 sein, das Verhältniss n/n_1 ist hier 2,4; ebenso soll für den Dampf n' gross gegen n_1' sein, hier ist aber $n'/n_1' = 0.85$, also n' kleiner als n_1'.

Mit Rücksicht hierauf und auf das im § 4 über die erste Mischung Gesagte scheint mir die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung, wie sie die vorliegenden Versuche liefern, eine hinreichende zu sein.

Jena, November 1889.

II. *Electrische Eigenschaften des Quarzes;* *von W. C. Röntgen.*

(Fortsetzung.) [1])

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der elastischen Eigenschaften des Quarzes wurde ich durch gewisse, hier nicht näher zu besprechende Erscheinungen veranlasst, zu versuchen, ob Electricität in regelmässiger Weise erzeugt wird, wenn ein cylindrisches Quarzstäbchen, dessen Axe parallel der Hauptaxe ist, tordirt wird.

Ich bestellte zu diesem Zwecke bei Herren Dr. Steeg und Reuter ein aus einem rechtsdrehenden, einfachen und nicht verwachsenen Krystall geschnittenes Stäbchen. Dasselbe ist 9 cm lang, ziemlich genau kreisrund und ungefähr 0,71 cm dick; die optische Untersuchung ergab, dass die Cylinderaxe jedenfalls nicht viel von der optischen Axe abweicht, und liess keine Zwillingsbildung erkennen.

Zunächst wurden in verschiedener Höhe des Cylinders in der früher von mir angegebenen Weise die je 6 Stellen fehlender Piezoelectricität aufgesucht und durch schwarze Punkte auf dem Stab markirt.

Ich fand, dass diese Punkte alle sehr regelmässig auf der Cylinderfläche vertheilt waren; daraus ist zu schliessen, dass der Krystall keine oder nur sehr geringe Verwachsungen enthält.

Beide Enden des Stäbchens wurden dann mittelst Siegellack in Messingfassungen eingekittet, durch welche das Stäbchen mit der Torsionsvorrichtung verbunden wurde. Diese Verbindung ist derart, dass das eine Ende des Stäbchens unverrückbar mit dem drehbaren Torsionskopf und das andere nur dann mit dem übrigen Theil des Torsionsapparates fest verbunden ist, wenn eine am Apparat befindliche Schraube angezogen wird. Bei gelöster Schraube kann man das Stäbchen mit dem Torsions-

1) Vgl. Röntgen, Wied. Ann. 18. p. 213. 534; 19. p. 319. 513. 1883.

kopf um seine Axe frei drehen, ohne dass dasselbe dabei eine Torsion erleidet. Diese Einrichtung ist nöthig, um verschiedene Stellen der Cylinderfläche, die auf eine Electrisirung durch Torsion geprüft werden sollen, dem zum Electrometer führenden Prüfungsdraht gegenüber stellen zu können.

Der Prüfungsdraht besteht aus einem circa 55 cm langen, 0,07 cm dicken, geraden Kupferdraht, der gut isolirt, parallel der Cylinderaxe, dem Stäbchen möglichst nahe, aber ohne dasselbe zu berühren, fest aufgestellt ist; von seiner Mitte aus führt ein Draht zu einem Hankel'schen Electrometer.

Um die Lage der durch Torsion entstehenden electrischen Zonen in Bezug auf die Richtungen der Axen fehlender Piezoelectricität angeben zu können, befestigte ich an einer der beiden genannten Messingfassungen möglichst concentrisch mit der Cylinderaxe einen von 5 zu 5 Graden getheilten Theilkreis. Beim Drehen des Stäbchens um seine Axe drehte sich dieser Theilkreis mit und die Grösse der Drehung konnte mittelst eines feststehenden Index abgelesen werden.

Die Lage der Axen fehlender Piezoelectricität bestimmte ich, indem ich die erwähnten schwarzen Punkte der Reihe nach unter den Prüfungsdraht brachte und die zugehörigen Stellungen des Index am Theilkreis ablas. So erhielt ich z. B. in einem Fall folgende Ablesungen:

215°	155°	97°	38°	335°	275°	215°
+	−	+	−	+	−	

Die Differenz von zwei aufeinander folgenden Werthen beträgt nicht immer genau 60°, wie es eigentlich der Fall sein sollte; wenn man aber bedenkt, dass der Durchmesser des Stäbchens nur 0,71 cm beträgt, dass der Theilkreis sicher nicht genau centrisch aufgesetzt war, und dass auch die Drehungsaxe kaum ganz genau mit der Cylinderaxe zusammenfiel, so werden die vorkommenden kleinen Abweichungen nicht befremden. Die in der zweiten Reihe enthaltenen + und −Zeichen geben die Art der Piezoelectricität an, welche bei Druckzunahme an den zwischen den Axen fehlender Piezoelectricität gelegenen Stellen entsteht.

Die Torsionsversuche ergaben nun Folgendes: Electricität entsteht im Augenblick, wo die Torsion anfängt; die Electrisirung nimmt an Stärke zu, wenn die Torsion vermehrt wird, und bleibt constant, wenn die Torsion unverändert bleibt. Lässt man mit der Torsion nach, so entsteht sofort die entgegengesetzte Electricität von vorhin, und ist das Stäbchen wieder in den untordirten Zustand zurückgekehrt, so ist auch alle Electricität verschwunden. Eine Torsion in der entgegengesetzten Richtung erzeugt ebenfalls, und zwar in derselben Weise Electricität, nur ist dieselbe gleichnamig mit der, welche vorhin bei der Abnahme der Torsion auftrat. Die Art der an einer Stelle des Cylinders auftretenden Electricität ist somit abhängig erstens von der Richtung der Torsion und zweitens davon, ob eine Torsion in bestimmter Richtung zu- oder abnimmt.

Wendet man bei einem späteren Versuch anstatt eines längeren, der Cylinderaxe parallelen Prüfungsdrahtes eine gegen das Stäbchen senkrecht gerichtete Spitze an, so kann man nachweisen, dass dieselben Verhältnisse bezüglich der Art und der Stärke der entstehenden Electricität vorhanden sind an allen Orten der Cylinderfläche, welche in einer mit der Axe parallelen Geraden liegen.

Verschiedene Verhältnisse findet man aber, wenn man der Reihe nach verschiedene im Kreise um den Cylinder herum gelegene Stellen untersucht. Dann findet man, dass bei Zunahme einer stets gleichgerichteten Torsion an verschiedenen Stellen verschiedene Electricitäten entstehen, und zwar ergibt sich, dass ein Wechsel in der Electricitätsart eintritt, wenn man vier um ungefähr 90° voneinander gelegene Punkte dieses Kreises überschreitet; an diesen vier Stellen erhält man somit durch eine Torsion, sei dieselbe gerichtet, wie sie wolle, keine Ausschläge des Electrometers. Denkt man sich durch diese Stellen und die Cylinderaxe Ebenen gelegt, so theilen dieselben die Mantelflächen in vier ungefähr gleich grosse Zonen, von denen jede in ihrer ganzen Ausdehnung gleichnamig electrisch wird;[1]) je zwei aneinander stossende Zonen werden aber immer ver-

1) Der Kürze halber wähle ich diesen Ausdruck, ohne damit die Ansicht aussprechen zu wollen, dass die Electricität blos an der Oberfläche

schieden electrisch, die eine positiv, die andere negativ. Die Lage dieser vier Ebenen fehlender Torsionselectricität, wie ich sie nennen möchte, fand ich mit Hülfe des erwähnten Theilkreises bei:

235°	156°	63°	336°	235°
−	+	−	+	

Die + und −Zeichen geben wieder die Art der entstehenden Electricität an, und zwar der bei Zunahme derjenigen Torsion entstehenden, durch welche die ursprünglich der Cylinderaxe parallelen Fasern zu Linksschraubenlinien gebogen werden. Wie diese Zeichen sich ändern, wenn die Torsion sich ändert, ist oben angegeben.

Zwei dieser vier Ebenen fallen zusammen (156° und 336°), die dritte (63°) weicht um 3°, die vierte um 11° von einer zu den beiden ersten senkrechten Ebene ab. Sieht man von diesen Abweichungen ab, so kann man sagen, dass die Ebenen fehlender Torsionselectricität zwei zueinander senkrechte, die Cylinderaxe, folglich auch die optische Axe enthaltende Ebenen sind.

Vergleicht man die Lage dieser Ebenen mit der Lage der Ebenen fehlender Piezoelectricität, so ergibt sich, dass eine Ebene fehlender Torsionselectricität mit einer ganz bestimmten Ebene fehlender Piezoelectricität zusammenfällt, während die andere in der Mitte der beiden übrigen Ebenen fehlender Piezoelectricität liegt und somit eine Axe maximaler Piezoelectricität enthält. Oder, indem man die Lage der Ebenen auf die krystallographischen Axen bezieht: eine Ebene fehlender Torsionselectricität enthält eine ganz bestimmte Zwischenaxe, die andere die zu dieser Zwischenaxe senkrecht stehende Nebenaxe des Krystalls.

Ich muss bekennen, dass mir anfänglich dieses Resultat sehr unwahrscheinlich vorkam, und ich habe mich demselben lange ungläubig gegenüber verhalten; als ich dasselbe aber immer wieder bestätigt fand, nicht nur bei demselben unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersuchten Stäbchen, sondern auch, wie unten ausführlicher mitgetheilt werden soll, an einem zweiten Exemplar, da konnte ich an der Rich-

des Cylinders entsteht; wo dieselbe entsteht, lässt sich nicht entscheiden.

tigkeit der gefundenen Thatsache nicht mehr zweifeln: ich habe die früher, wie ich glaube, allgemein getheilte Ansicht, dass keine der drei Nebenaxen, resp. der drei Zwischenaxen des Quarzes in irgend einer Beziehung vor den anderen ausgezeichnet sei, aufgeben müssen. Diese Regel der Gleichwerthigkeit der Axen muss eine Einschränkung erfahren, denn sie gilt nicht mehr für das electrische Verhalten des Quarzes bei einer Torsion um seine Hauptaxe.

Vielleicht, ich möchte sogar sagen wahrscheinlich, wird sich bei späteren Untersuchungen herausstellen, dass die drei genannten Axen auch noch in anderer Beziehung nicht gleichwerthig sind. Andeutungen einer solchen Ungleichwerthigkeit habe ich schon beim Betrachten von Quarzkrystallen zu finden geglaubt, indessen sind meine Erfahrungen auf diesem Gebiet viel zu gering, um auf diese Beobachtung jetzt schon Gewicht legen zu dürfen.

In Fig. 1 ist die Lage der beobachteten Stellen wiedergegeben, und zwar mit Vernachlässigung der besprochenen Abweichungen. Der Kreis stellt einen Querschnitt des Stäbchens dar, die drei punktirten Linien die Axen fehlender Piezoelectricität und die + und − Zeichen innerhalb des Kreises die durch Druckzunahme entstehende Piezoelectricität. Die ausserhalb des Kreises liegenden kurzen radialen Striche geben die Lage der Ebenen fehlender Torsionselectricität und die von kleinen Kreisen umschlossenen + und −Zeichen die Art dieser Electricität an. (Vgl. vorige Seite).

Fig. 1.

Die Befürchtung, dass ein Zufall im Spiel sein könnte, veranlasste mich, ein zweites Stäbchen zu bestellen. Dasselbe ist 10 cm lang, ungefähr 0,76 cm dick und absichtlich aus einem linksdrehenden Krystall geschnitten. Bezüglich der Lage der optischen Axe, der Homogenität etc. gilt dasselbe, was oben von dem ersten gesagt wurde.

Ich fand die Axen fehlender Piezoelectricität bei:

308°	245°	188°	128°	69°	7°	308
+	−	+	−	+	−	

und die Ebenen fehlender Torsionselectricität bei:

312°	218°	133°	40°	312°
−	+	−	+	

Die + und − Zeichen haben dieselbe Bedeutung, wie oben.

Vernachlässigt man wieder die jetzt höchstens 5° betragenden Abweichungen und fertigt eine Zeichnung der gefundenen Verhältnisse an, so ergibt sich die Fig. 2. Aus derselben erkennt man sofort, dass das zweite Stäbchen dieselben Resultate liefert, wie das erste.

Dass Fig. 2 ein Spiegelbild von Fig. 1 ist, hängt nicht, wie man vielleicht vermuthen könnte, ohne weiteres damit zusammen, dass das erste Stäbchen aus einem rechts-, das zweite aus einem linksdrehenden Krystall geschnitten ist; denn eine kurze Ueberlegung zeigt, dass man zwei vollständig congruente Figuren erhalten hätte, wenn das eine der beiden Stäbchen mit vertauschten Enden, also in umgekehrter Lage, untersucht und die Vertheilung der Electricitäten für diesen Fall gezeichnet worden wäre.

Fig. 2.

Sucht man zwei verschieden drehende Quarzkrystalle so zueinander zu stellen, dass dieselben in krystallographischer, folglich auch in piezoelectrischer Beziehung sich wie zwei Spiegelbilder zueinander verhalten, so erreicht man dieses in 6 Stellungen, vorausgesetzt, dass der eine Krystall festgehalten, der andere blos gedreht und nicht von seinem Orte entfernt wird. Würde man verlangen, dass auch die Vertheilungen der durch gleichgerichtete Torsion entstandenen Electricitäten auf beiden Krystallen sich wie Spiegelbilder zu einander verhalten, so bliebe von den 6 Stellungen nur noch eine als möglich übrig; und das hätte zur Folge, dass man der Hauptaxe des Quarzes polare Eigenschaften zuschreiben müsste. Eine Polarität dieser Axe ist meines Wissens bis jetzt noch nicht direct nachgewiesen worden; ich halte es aber für wahrscheinlich, dass dieselbe besteht. Meine anfänglich gehegte Hoffnung, dass eine Torsion des Stäb-

chens seine Axe polar electrisch machen würde, hat sich nicht erfüllt.

Eine weitere Bestätigung der oben mitgetheilten Resultate würde sich ergeben, wenn es gelänge, nachzuweisen, dass die Quarzstäbe um ihre Axe eine Torsion erleiden, wenn man der Oberfläche in richtiger Vertheilung Electricität zuführt. Wie man diese Vertheilung einzurichten hätte, ist leicht einzusehen; von den vier Zonen müsste die erste und die dritte etwa mit positiver, die zweite und vierte mit negativer Electricität versehen werden; die dadurch hervorgebrachte Torsion müsste dann so gerichtet sein, dass eine auf mechanischem Wege zu Stande gebrachte, gleichgerichtete Torsion die der vorhandenen entgegengesetzte Electrisirung erzeugen würde.

Ich habe diese Versuche gemacht und gefunden, dass die Stäbe sich in der That unter dem Einfluss einer Oberflächenladung tordiren.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Um die Drehung möglichst gross zu erhalten, wurden beide Stäbe mit etwas Siegellack zu einem längeren Stab zusammengekittet; bei diesem Zusammensetzen wurde natürlich darauf Acht gegeben, dass die entsprechenden Zonen beider Stäbe möglichst genau übereinander zu liegen kamen. Die Mitte jeder der vier Zonen wurde fast auf der ganzen Länge des Cylinders mit einem schmalen Stanniolstreifen beklebt, und die einander diametral gegenüber liegenden Streifen unter einander metallisch verbunden. Auf das eine Ende des Doppelstabes wurde sodann ein Spiegel gekittet und das andere Ende in eine Hartgummifassung gesteckt, in welcher die von den beiden Polen einer Holtz'schen Electrisirmaschine kommenden Zuleitungsdrähte eingesetzt waren; je ein Draht war mit einem Stanniolstreifenpaar leitend verbunden. Die Hartgummifassung diente gleichzeitig als Fuss für den vertical aufgestellten Stab. Dem Spiegel gegenüber stand in ungefähr 3 m Entfernung ein Fernrohr mit horizontaler Scala; ein Beobachter befand sich beim Versuch an diesem Fernrohr, während ein Gehülfe die Holtz'sche Maschine drehte, und zwar zunächst mit in sich geschlossenem

Conductor. Sollte das Stäbchen electrisirt werden, so wurden die Kugeln an der Maschine rasch auseinander gezogen und zum Entladen des Stäbchens wurde der Conductor wieder geschlossen. Sehr grosse Potentialdifferenzen konnte ich natürlich nicht anwenden; die Grenze war durch die kleine Entfernung der Stanniolstreifen voneinander gegeben: Im Maximum durfte ich eine Potentialdifferenz erreichen, welche zwischen Kugeln von 2 cm Durchmesser einen Funken von 0,1 cm Länge erzeugte.

Dieselbe genügte aber vollständig, um eine wahrnehmbare Torsion des Quarzes zu Stande zu bringen. Der Beobachter am Fernrohr sah sowohl im Augenblick der Electrisirung als auch der Entladung die Scala sich deutlich um einen Bruchtheil eines Millimeters ruckweise verschieben. Die Richtung dieser Verschiebungen änderte sich, wenn mittelst eines Commutators die Electrisirung der Stanniolstreifen gewechselt wurde, dieselbe stimmte aber in allen Fällen überein mit der, welche nach der oben mitgetheilten Ueberlegung zu erwarten war.

Ich habe diese Versuche häufig wiederholt und in verschiedener Weise variirt; untersuchte auch jeden Stab für sich allein und liess die Fernrohrbeobachtungen von einem anderen Beobachter wiederholen, der über die zu erwartende Richtung der Torsion vorher gar nicht orientirt sein konnte. Es ergab sich aber stets ohne Ausnahme dasselbe Resultat. Ich verzichtete deshalb darauf die durch Electrisirung entstehende Torsion noch in anderer Weise nachzuweisen; es gibt ja noch verschiedene Mittel, sowohl optische als electrische und schliesslich auch wohl akustische. Von allen diesen Mitteln schien mir das angewendete das einwurfsfreieste zu sein.

Von der Art und Weise, wie die Torsionselectricität und die Torsion durch Electrisirung zu Stande kommt, habe ich mir noch keine rechte Vorstellung machen können; die Annahme einer Polarität der Molecüle, von der ich ja ursprünglich beim Beginn meiner electrooptischen und piezoelectrischen Versuche ausging, führte nicht zum Ziel. Ich möchte bei dieser Gelegenheit nochmals hervorheben, dass

die Torsion entstand, als Electricität den fest mit dem Stabe verbundenen (aufgeleimten) Stanniolstreifen zugeführt wurde.

Schliesslich habe ich noch untersuchen wollen, wie das optische Verhalten der Quarzcylinder im polarisirten Licht durch Electrisirung der mehrfach genannten vier Zonen geändert wird. Die Untersuchung wurde durch den Umstand sehr erschwert, dass die Drehung der Polarisationsebene in den langen Stäben so beträchtlich ist, dass man den Analysator auch unter Anwendung von Natriumlicht nicht mehr auf Dunkel einstellen konnte. Ich habe deshalb nicht mit Gewissheit entscheiden können, ob eine Aenderung der Drehung durch die Electrisirung stattfand; so viel ist aber sicher, dass eine kleine Aenderung im Gesichtsfeld im Augenblick der Ladung, resp. der Entladung entstand, die mir eine Folge der geänderten Drehung zu sein schien.

Würzburg, Phys. Inst. November 1889.

III. *Das Kerr'sche magnetooptische Phänomen; von H. E. J. G. du Bois aus Haag.* [1])

§ 1. Einleitung. Bekanntlich hat Hr. Kerr i. J. 1877 gezeigt, dass im allgemeinen die Schwingungsweise des Lichts durch die Reflexion an einem Magnet specifisch beeinflusst wird. Bis jetzt war diese Erscheinung fast nur Gegenstand rein optischer Untersuchungen [2]); und namentlich liegen viele Discussionen über das complicirte Verhalten des schief vom Magnet reflectirten Lichtes vor. Nur Hr. Kundt hat eine magnetische Curve gegeben, aus welcher ich schloss [3]), dass vermuthlich ebenso wie bei dem durch Magnete hindurchgelassenen Lichte, so auch bei normaler Reflexion, die Drehung der Polarisationsebene proportional der Magnetisirung sein würde. Im Anschlusse daran habe ich jetzt die Erscheinung in ihrer allseitigen Abhängigkeit von der Magnetisirung näher untersucht. Optische Complicationen suchte ich dabei zu umgehen, indem ich stets das Licht fast senkrecht einfallen liess. Sodann habe ich den Einfluss der Temperatur, die Rotationsdispersion und die charakteristischen absoluten Constanten bestimmt.

§ 2. Methode. Das Licht eines Zirkonbrenners ging in horizontaler Richtung erstens durch ein rothes Glas,

1) Die Hauptresultate wurden der British. Association zu Newcastle im Auszuge mitgetheilt. Cf. Proceed. Sect. A, 17. Sept. 1889.

2) Kerr, Phil. Mag. (5) **3.** p 321. 1877 u. **5.** p. 161. 1878; Kaz, Dissert. Amsterdam 1884; Kundt, Wied. Ann. **23.** p. 228. 1884 u. **27.** p. 198. 1886; Righi, Ann. de chim. et de phys. (6) **4.** p. 433. 1885; **9.** p. 65. 1886 u. **10.** p. 200. 1887. — Theoretisches bei: Fitzgerald, Proc. Roy. Soc. **25.** p. 447. 1876; Phil. Mag. (5) **3.** p. 529. 1877; Phil. Trans. **171.** p. 691. 1880; Wied. Ann. **25.** p. 136. 1885. Rowland, Phil. Mag. (5) **9.** 432. 1880 u. **11.** p. 254. 1881. H. A. Lorentz, Versl. en Mededeel. Amsterd. **19.** p. 217. 1883 u. Arch. Néerl. **19.** p. 123. 1884. van Loghem, Dissert. Leiden 1883 u. Beibl. **8.** p. 869. 1884. Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 493. 1884. Ketteler, Theor. Optik. Braunschweig 1885.

3) du Bois, Wied. Ann. **31.** p. 965, 974. 1887.

zweitens durch eine Beleuchtungslinse, drittens durch einen Lippich'schen Halbschattenpolarisator, es fiel viertens auf den verticalen Magnetspiegel, welcher es fünftens durch den Analysator und sechstens in ein achtfach vergrösserndes Fernrohr reflectirte. Der lichtgebende sowie der speciell construirte lichtempfangende Theil waren auf gemeinsamer Unterlage so nahe aneinander befestigt, dass ihre Axen einen Winkel von nur 2^0 bildeten, dessen Halbirungsgerade ich als Mittellinie bezeichnen werde. Das beobachtende Auge war dabei sorgfältig vom Zirkonbrenner abgeblendet. Die Mittellinie wurde senkrecht zum Magnetspiegel justirt; der Incidenzwinkel betrug somit ca. 1^0, sodass das Beobachtete der genau senkrechten Reflexion genügend entspricht. Hat doch Righi[1]) bis zu 15^0 Incidenz kaum eine Aenderung der Erscheinung constatiren können.

Derselbe Physiker[1]) hat gefunden, dass bei normal einfallendem, geradlinig polarisirtem Licht die reflectirte Schwingung eine, wenn auch sehr lang gestreckte Ellipse ist, deren grosse Axe gegen das Incidenzazimuth gedreht erscheint. Ich hatte keine Ursache, Messungen der Ellipticität anzustellen und bemerke nur, dass man mit der Halbschattenmethode wirklich das Azimuth der grossen Axe der Bahnellipse bestimmt. Uebrigens fand ich bei guten Spiegeln und sonstiger Vermeidung diffusen Lichtes die abwechselnde Extinction jeder Hälfte des Gesichtsfeldes befriedigend, sodass die Ellipticität eben nur eine sehr geringe sein kann. Die Analysatorazimuthe wurden mittelst besonders angebrachter Spiegel und verticaler Scala gemessen. Diese Modification der Poggendorff'schen Spiegelablesung ist bereits anderswo beschrieben.[2]) Die Dioptrik (Linsen, Grösse der Diaphragmen und des Spiegels, Fernrohrdimensionen u. s. w.) war mit Rücksicht auf die Erhaltung eines möglichst hellen und gleichmässigen Gesichtsfeldes im voraus combinirt worden.

§ 3. Als Metallkörper verwandte ich hauptsächlich Ovoïde (eiförmige Rotationsellipsoïde) aus verschiedenem

1) Righi, Ann. de chim. et de phys. (6) **9**. p. 120 u. 132. 1886.
2) du Bois, Wied. Ann. **38**. p. 494. 1889.

Material, an welche in verschiedenen Lagen kleine spiegelnde Ebenen geschliffen waren. Die Herren Hartmann und Braun und besonders deren Werkführer, Hr. G. Troll, unterzogen sich dieser schwierigen Aufgabe mit bestem Erfolge, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Magnetisirt wurden die Ovoïde in einer 30 cm langen Drahtspule mit 1080 Windungen, in deren Stromkreis ein Ampèremeter geschaltet war. Behufs Durchlassung der Strahlen waren zwischen den Draht bereits beim Aufwinden gerade Lichtröhrchen von 0,7 cm Lumen befestigt worden. Diese lagen in Meridianebenen durch die Spulenaxe unter verschiedenen Winkeln zu ihr geneigt.

§ 4. Trotz der hierdurch bedingten Unregelmässigkeit der Windungen war das Feld über die von den Ovoïden einzunehmende Strecke genügend gleichförmig. Dies zeigte die an verschiedenen Stellen der Spulenaxe gemessene magnetische Drehung in einem Troge voll Schwefelkohlenstoff. Aus dieser konnte zugleich die Intensität des Feldes absolut bestimmt werden und damit der Zahlenfactor, mittelst dessen später die Angaben des Ampèremeters auf Feldintensitäten reducirt wurden. Das Moment der Ovoïde wurde in gewöhnlicher Weise magnetometrisch bestimmt, wobei die Wirkung der Spule auf das Magnetometer durch eine zweite solche compensirt war. Ausser den Ovoïden kamen als Metallkörper noch kleine spiegelnde Scheibchen zur Verwendung, welche dann zwischen den Polen eines Ruhmkorff'schen Electromagnets befestigt wurden. Die übrigen Vorrichtungen sollen an geeigneter Stelle beschrieben werden.

§ 5. Bezeichnungen, welche häufiger vorkommen, sind: $\mathfrak{H}$ Feldintensität in der Spule, $\mathfrak{J}$ Magnetisirung und $\mathfrak{J}'$ mittlere Magnetisirung der Ovoïde; $2a$, $2b$ deren grosse, resp. kleine Axe, π Axenverhältniss b/a; $\mathfrak{N}$ nach aussen gerichtete Spiegelnormale, α Winkel $\measuredangle(\mathfrak{J}, \mathfrak{N})$. K Kerr'sche Constante (siehe § 24); θ Temperatur; λ Wellenlänge, ε_0 Drehung bei „polarer" Reflexion; ε Drehung: darunter ist nach den Ausführungen des § 2 zu verstehen der Winkel zwischen der einfallenden geradlinigen Schwingung und der grossen Axe der reflectirten Ellipse. Natürlich wurde expe-

rimentell durch Stromcommutirung zunächst 2ε bestimmt, und zwar meistens aus 10 bis 30 Azimuthbeobachtungen. Angegeben ist jedoch im Folgenden stets ε, und zwar in Minuten, da Bogenmaass zu wenig üblich. Sonst sind, wo das Gegentheil nicht ausdrücklich angegeben, alle Grössen in C.-G.-S.-Einheiten ausgedrückt, namentlich auch die Scalen der Curven. Wo der Sinn von Rotationen mit Bezug auf Vectoren auszudrücken ist, wende ich das System des Weinstocks und der europäischen „Rechtsschraube" an.[1]) Darnach ist z. B. das Zeichen der Kerr'schen Wirkung beim Eisen negativ, da man den Sinn der Drehung auf die Richtung der Magnetisirung zu beziehen hat.

Erste Abtheilung.

§ 6. Ich beschreibe zunächst die Versuche nach der magnetometrischen Methode. Der Polarisator bestand aus einem Nicol und einem Hartnack-Prazmowski'schen Halbprisma (cf. § 16). Das Zirkonscheibchen stand im Brennpunkte der Beleuchtungslinse, sodass auf den Spiegel paralleles Licht fiel. Der Abstand der verticalen Scala betrug ca. 175 cm.

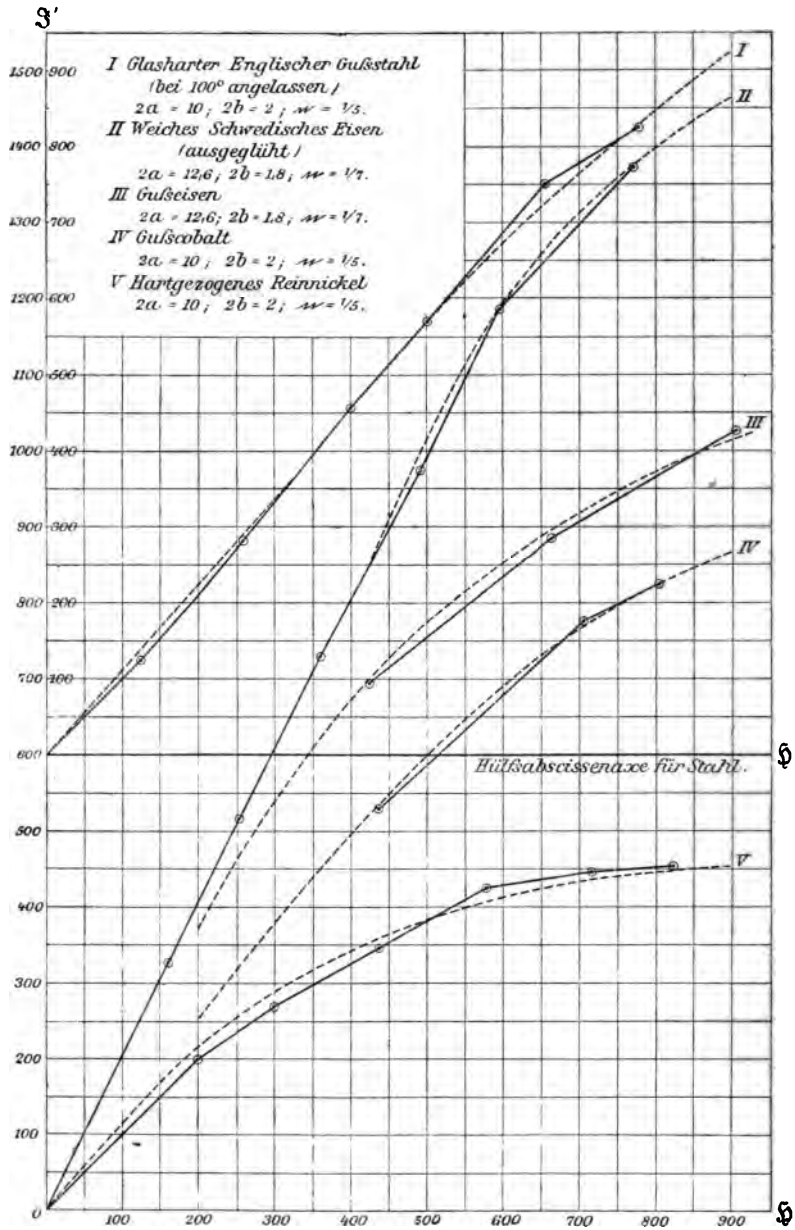
§ 7. Normale temporäre Magnetisirung. Die daraufhin untersuchten fünf Ovoïde trugen an einem Ende kreisrunde Spiegel senkrecht zur Längsaxe und wurden der letzteren parallel magnetisirt. In diesem Falle ist somit die Reflexion eine sogenannte „polare", wobei das Metall normal zum Spiegel magnetisirt ist ($\alpha = 0$). Bekanntlich ist das Ellipsoid (specielle Fälle: Kugel, Sphäroïd, Ovoïd) die einzige endliche Gestalt, in der ein Eisenkörper unter dem Einflusse eines gleichförmigen Feldes auch eine gleichförmige Magnetisirung annimmt. Namentlich gibt es keine von Ebenen begrenzte Form, für welche das mehr als angenähert der Fall sein könnte. Statt verschwindend kleiner Spiegel musste ich solche anwenden, deren Dimensionen nur soweit verringert waren, als es mit Rücksicht auf die erforderliche Helligkeit irgend anging. Dennoch war die Ovoïdengestalt durch die abgeschliffenen Segmente verletzt; und die im

1) Maxwell, Treatise. 2. Ed. 1. p. 24.

Uebrigen gleichförmige Magnetisirung musste gerade in der Nähe der Schliffe anders vertheilt und zwar geringer sein, als bei einem blos punktförmigen Spiegel.

§ 8. Folgende Vorversuche sprechen für die Richtigkeit dieser theoretisch vorgeschriebenen Auffassung. Als ich an einem Ovoïd den Spiegel durch Abdrehen von 0,7 auf 0,5 und dann auf 0,3 cm Durchmesser brachte, wurde die Drehung ceteris paribus jedesmal grösser. Hatte ein Ovoïd an beiden Enden Spiegel, so fand die grösste Drehung am kleinsten Spiegel statt. Setzte man endlich ein Ovoïd als Polstück in einen Electromagnet ein, so war die Drehung bei ungefähr gleichem Gesammtmomente grösser, als in der Spule. Das zweite durchbohrte Polstück spielt hierbei die Rolle des Kerr'schen „Submagnets"; es verhindert die selbstentmagnetisirende Wirkung der angeschliffenen Ebene. Bei den endgültigen Versuchen kann die beobachtete Drehung auf 60 bis 75 Proc. derjenigen bei verschwindend kleinem Spiegel geschätzt werden (nach den Daten des § 19).

§ 9. Die Drehung, offenbar eine Localwirkung der Magnetisirung, wurde nun direct mit der Magnetometerablenkung, anscheinend einer Fernwirkung, verglichen. Moment dividirt durch Volumen ergab die mittlere Magnetisirung $\mathfrak{J}'$ des Ovoïds, welche in der Fig. p. 30 als Function der Feldintensität gestrichelt aufgetragen ist. Die Drehung ε_0 erwies sich nahezu proportional $\mathfrak{J}'$; es wurde daher für jedes Ovoïd das Mittel $\mathfrak{m}$ des Verhältnisses $\varepsilon_0/\mathfrak{J}'$ berechnet. Durch Eintragen der Werthe von $\varepsilon_0/\mathfrak{m}$ in die Figur, und geradliniges Verbinden dieser Punkte ⊙ erhält man dann die gebrochenen Linien, welche mit den gestrichelten Curven nahe zusammenfallen und sie sogar in der kleinen Zeichnung theilweise überdecken. Die Proportionalität von ε_0 und $\mathfrak{J}'$ wird so auf den ersten Anblick übersehen. Da aber das optische Phänomen offenbar nur von dem gerade hinter dem Spiegel obwaltenden magnetischen Zustande abhängen kann, scheint mir folgender Schluss gerechtfertigt: Innerhalb des benutzten relativ beschränkten Feldintervalles ($\mathfrak{H}$ zwischen 100 und 900 C.-G.-S.), bleibt die Vertheilung ungeändert; mithin ist


$\mathfrak{H}'$
I Glasharter Englischer Gußstahl
(bei 100° angelassen)
$2a = 10$; $2b = 2$; $w = 1/5$.
II Weiches Schwedisches Eisen
(ausgeglüht)
$2a = 12{,}6$; $2b = 1{,}8$; $w = 1/7$.
III Gußeisen
$2a = 12{,}6$; $2b = 1{,}8$; $w = 1/7$.
IV Gußcobalt
$2a = 10$; $2b = 2$; $w = 1/5$.
V Hartgezogenes Reinnickel
$2a = 10$; $2b = 2$; $w = 1/5$.
I
II
III
IV
V
Hülfsabscissenaxe für Stahl.
$\mathfrak{H}$
$\mathfrak{H}$
1500 900
1400 800
1300 700
1200 600
1100 500
1000 400
900 300
800 200
700 100
600
500
400
300
200
100
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900

$\mathfrak{J}$ die Magnetisirung am Spiegel, proportional $\mathfrak{J}'$, der mittleren des Ovoïds.

I. Es folgt dann das Proportionalitätsgesetz:

$$\varepsilon_0 = K\mathfrak{J},$$

wo K eine Constante ist.

Um dieses Resultat experimentell möglichst fest zu begründen, habe ich fünf Ovoïde aus allerlei Metallen mit verschiedenen Axenverhältnissen untersucht. Jede Curve zeigt denn auch, zwischen den Extremen des Stahls und des Nickels, ihren besonderen Habitus; aus allen geht aber die nachzuweisende Proportionalität deutlich hervor.

§ 10. Geneigte temporäre Magnetisirung. Sämmtliche bisherigen Untersuchungen erstrecken sich nur auf „polare" ($\alpha = 0$) oder „äquatoriale" ($\alpha = 90^0$) Reflexion. Es bleibt der Fall zu untersuchen übrig, wo die Magnetisirung mit der Spiegelnormale einen Winkel einschliesst. An ein grosses Ovoïd ($2a = 15$; $2b = 3$; $\pi = {}^1/_5$) aus weichem schwedischen Eisen waren unter verschiedenen Neigungen zur Längsaxe Spiegelchen geschliffen, Ellipsen, deren kleine Axe blos 0,25 cm betrug. Gegen das Ovoïd waren dieselben so klein, dass dessen Längsmagnetisirung als gleichförmig betrachtet werden konnte. Es ergibt sich hier die beobachtete Drehung zu 90 bis 95 Proc. derjenigen bei verschwindend kleinem Spiegel (nach den Daten des § 19). Die Neigungen der Spiegel zur Rotationsaxe wurden auf der Drehbank gemessen; jenen sind die Winkel α complementär.

§ 11. Die Drehung an vier Spiegeln wurde unter Anwendung desselben Spulenstroms gemessen, wobei das Licht durch die § 3 erwähnten Röhrchen ein und austrat. Dass die Drehung bei äquatorialer Reflexion unter normaler Incidenz verschwindet, beruht auf den Angaben früherer Beobachter.

	polar, ε_0	geneigt			äquat.
$\alpha = \sphericalangle(\mathfrak{J}, \mathfrak{N})$	0^0	$39{,}4^0$	$50{,}5^0$	$77{,}2^0$	90^0
Drehung beob. ε	$-16{,}5'$	$-12{,}6'$	$-9{,}7'$	$-4{,}6'$	0
Drehung ber. $\varepsilon_0 \cos\alpha$	$-16{,}5'$	$-12{,}8'$	$-10{,}5'$	$-3{,}7'$	0

Die Zahlen der letzten Zeile wurden nach Analogie des Verdet'schen Cosinusgesetzes berechnet. In Anbetracht der

vielen, bei diesem schwer herzustellenden Versuchsapparate, möglichen Fehlerquellen, ist die Uebereinstimmung mit der Beobachtung genügend.

II. Es folgt daraus das Cosinusgesetz:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\mathfrak{H}, \mathfrak{N}).$$

Hier ist noch zu bemerken, dass man die den Richtungen der Spiegelnormale und der Magnetisirung parallele Ebene einen „magnetischen Hauptschnitt" nennen kann. Bei obigen Versuchen war die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes sowie der magnetische Hauptschnitt beide horizontal. Ich habe mich durch Versuche mit einem geneigt magnetisirten Cobaltspiegel überzeugt, dass man bei senkrechter Lage jener Ebenen die gleiche Drehung erhält wie bei paralleler. Auf das Incidenzazimuth kommt es somit überhaupt nicht an. Die Extinction war bei geneigter Magnetisirung ebenso gut wie bei polarer Reflexion.

§ 12. Normale residuelle Magnetisirung. Behufs genügender Erhaltung einer solchen musste ein langgestrecktes Ovoïd ($2a = 18$; $2b = 1{,}2$; $\mathfrak{n} = {}^1/_{15}$) aus glashartem, bei 100° angelassenem, englischen Gussstahle benutzt werden. Dagegen hatte dieses den Nachtheil, dass durch das Anschleifen eines zur Längsaxe senkrechten Spiegels die spitze Eiform am Ende ganz verschwand. Somit musste die magnetische Vertheilung erheblich von einer gleichförmigen abweichen. Es gelang, eine residuelle Drehung in Form einer Nullpunktsverschiebung des Analysators bei entgegengesetzt residueller Magnetisirung zu constatiren und als Mittel aus 30 Ablesungen zu bestimmen. Der Einfluss der magnetischen Vorgeschichte wurde nach dem Vorgange von Gaugain, Auerbach, Maxim, Ewing u. A. jedesmal durch Anwendung abnehmender Ströme wechselnden Sinnes möglichst eliminirt. Die erhaltenen Resultate folgen hier.

	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{J}'$	ε_0	$\varepsilon_0/\mathfrak{J}'$
Residuell	0	180	−0,6′	−0,0033
„	0	250	−0,8	−0,0032
Temporär	200	570	−2,8	−0,0049

§ 13. Wegen der Schwäche der Drehung kann man aus diesen Zahlen keine sehr scharfen Schlüsse ziehen. Die Quotien-

ten der letzten Spalte sind jedenfalls sämmtlich von derselben Grössenordnung; die beiden ersten, der residuellen Drehung entsprechenden, scheinen unter sich gleich und kleiner, als der dritte zu sein. Das wäre leicht zu erklären aus der plausibeln Annahme einer von der temporären verschiedenen residuellen Vertheilung, welche in der Nähe des Spiegels relativ geringere Magnetisirung ergäbe. Das Resultat scheint mir Folgendes zu bedeuten:

Für das Proportionalitätsgesetz kommt es nicht darauf an, ob die Magnetisirung eine residuelle sei oder durch Induction von aussen her erhalten werde.

Damit wäre aber nachgewiesen, dass die Drehung eine unmittelbare Wirkung der Magnetisirung ist und von ihr allein abhängt.[1])

§ 14. Einfluss der Temperatur. Die Ovoïde konnten in einer einerseits geschlossenen Messingbüchse befestigt werden, welche am anderen Ende eine Anzahl Diaphragmen trug, durch deren Oeffnungen der Spiegel sichtbar blieb. Erhitzt wurde die Büchse mittelst eines horizontalen, vielfach durchlöcherten Brenners, dessen Verbrennungsproducte zwei Wasserstrahlpumpen absogen, welche somit als Zugschornsteine fungirten. Diese ganze Vorrichtung fand innerhalb der Spule Platz und war von ihr durch Asbest isolirt. Mit einem Strome von 30 Amp. konnte die Spule und ihr Inhalt bis auf 170° electrisch geheizt und mit dem Brenner das Ovoïd auf noch höhere Temperaturen gebracht werden. Die magnetischen und optischen Beobachtungen wurden dann gleichzeitig während der Abkühlung vorgenommen. Letztere konnte beliebig verzögert werden, da eben die Temperatur der umgebenden Spule mittelst des Stromes regulirbar war. Gemessen wurde die Temperatur durch ein in den Apparat hineinragendes Thermometer, dessen Reservoir sich dicht neben dem Spiegel befand; auf eine genaue Bestimmung kam es übrigens nicht an. Selbstverständlich durften die Metalle nur während kurzer Zeit und nicht über ihre niedrigste „Anlauftemperatur" erhitzt werden, da die geringste Oxydschicht auf dem Spiegel die Erscheinung modificirt.[2])

1) du Bois, Wied. Ann. **31.** p. 973. 1887.

2) Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 199. 1886.

§ 15. Die Resultate sind in Tab. 1 verzeichnet. Aus der Gesammtheit der Zahlen für Cobalt, Eisen und Stahl kann man nur schliessen, dass der Werth von $\varepsilon_0/\mathfrak{J}'$ mit der Temperatur sehr wenig veränderlich ist. Dabei ändert sich $\mathfrak{J}'$ so wenig [1]) mit θ, dass die Vertheilung jedenfalls als constant zu betrachten ist. Somit ist $\varepsilon_0/\mathfrak{J}(= K)$ proportional $\varepsilon_0/\mathfrak{J}'$, d. h. also nach dem obigen ebenfalls merklich constant.

Tabelle 1.

θ	ε_0	$\mathfrak{J}'$	$\varepsilon_0/\mathfrak{J}'$	θ	ε_0	$\mathfrak{J}'$	$\varepsilon_0/\mathfrak{J}'$
Cobalt. $\mathfrak{H} = 930$				Stahl. $\mathfrak{H} = 930$			
29°	−10,9′	894	−0,0121	31°	−10,7′	983	−0,0109
98	−11,0	894	−0,0123	101	−10,8	979	−0,0111
167	−11,2	894	−0,0126	147	−10,7	964	−0,0111
220	−11,2	897	−0,0125				
Eisen. $\mathfrak{H} = 930$				Nickel. $\mathfrak{H} = 820$			
27°	−13,0′	1528	−0,0085	27°	− 4,9′	472	−0,0103
78	−12,3	1524	−0,0080	99	− 5,4	452	−0,0118
120	−12,1	1523	−0,0080	162	− 5,2	426	−0,0123
164	−13,6	1517	−0,0090 [2])	245	− 4,8	330	−0,0146
				282	− 3,2	198	−0,0163

Beim Nickel dagegen nimmt $\mathfrak{J}'$ stark mit wachsendem θ ab [1]): Die Selbstinduction wird dadurch bei höherer Temperatur geringer, die Vertheilung nähert sich einer gleichförmigen, es strebt der Werth von $\mathfrak{J}$ der Gleichheit mit $\mathfrak{J}'$ zu. Es folgt daraus, dass selbst bei constantem $\varepsilon_0/\mathfrak{J}$ dennoch $\varepsilon_0/\mathfrak{J}'$ mit θ zunehmen wird, wie es die Zahlen für Nickel

1) Es wäre vielleicht nicht überflüssig, hier zu bemerken, dass aus den mitgetheilten Werthen von $\mathfrak{J}'$ ein mehr als qualitativer Schluss auf das thermomagnetische Verhalten der Metalle an sich unstatthaft ist; da die Selbstinduction der relativ kurzen Ovoïde jede Temperaturvariation der Magnetisirung abzuschwächen strebt. Zur Bestimmung jenes Verhaltens können nur solche Metallkörper in Betracht kommen, deren Gestalt die Bedingung der Endlosigkeit vollständig oder angenähert erfüllt.

2) Es ist nicht ausgeschlossen, dass das Eisen bei 164° bereits anfängt, sich mit einer farblosen Oxydhaut zu bedecken, welche die hier gefundene grössere Drehung erklären würde; für die (bei kurzem Erhitzen) der blassgelben Anlauffarbe entsprechende Temperatur wird ca. 220° angegeben; cf. Löwenherz, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 9. p. 316. 1889. Cobalt und besonders Nickel fangen erst bei höheren Temperaturen anzulaufen an.

thun. Der nach Analogie der übrigen Metalle wahrscheinlichen Annahme, dass K auch beim Nickel merklich constant sei, wird daher durch den Versuch nicht widersprochen. Bei Temperaturen über 280° konnten keine genügend sicheren Zahlen mehr erhalten werden. Es zeigte sich aber eine rasche Abnahme der Drehung wie der Magnetisirung, bis beide für Temperaturen über 335° völlig verschwanden, um bei erfolgender Abkühlung wieder zusammen aufzutreten. Die enge Beziehung zwischen beiden Grössen tritt aus diesem qualitativen Versuche besonders schlagend hervor. Die Ergebnisse dieses Paragraphen lassen sich wie folgt zusammenfassen.

III. Die Aenderung der Constante K mit der Temperatur ist eine sehr geringe; sie übersteigt nicht einige Procente pro 100°. Sie ist jedenfalls viel geringer, als diejenige des electrischen Widerstands und des Refractionsindex.[1]) Zu bemerken ist, dass Hr. Sissingh keine Aenderung der beiden gewöhnlichen Reflexionsconstanten des Eisens zwischen 20° und 120° hat constatiren können.[2])

Zweite Abtheilung.

§ 16. Ich wende mich zu den unter Benutzung des Electromagnets angestellten Versuchen. Polarisator und Analysator bestanden dabei aus richtigen Lippich'schen Prismen.[3]) Die Anwendung parallelen Lichts wurde preisgegeben und dafür ein Bild des Zirkonscheibchens durch die Beobachtungslinse auf das Analysatordiaphragma entworfen; dadurch werden nach Lippich Schwankungen der Lichtquelle für die Beobachtung unschädlich gemacht. Der Abstand der verticalen Scala betrug fast 400 cm. Diese günstigeren Versuchsbedingungen, sowie eine vom Electro-

1) Kundt, Berl. Ber. Dec. 1888. p. 1393.

2) Sissingh, Dissert. Leiden 1885. p. 136; Arch. Néerl. **20.** p. 216. 1886.

3) Lippich, Wien. Ber. **91.** (2). p. 1081. 1885. Diese von Dr. Steeg und Reuter hergestellten Prismen geben ein viel schärfer getrenntes und gleichmässigeres Gesichtsfeld; leider erfordert deren Leinölkittung ein monatelanges Trocknen, sodass ich sie nicht gleich Anfangs benutzen konnte.

magnet getrennte festere Pfeileraufstellung des optischen Apparates steigern die Genauigkeit der noch mitzutheilenden Resultate erheblich über die bisher erreichte.

§ 17. Sonstige active Substanzen. Ausser an den drei, bei Reflexion negativ drehenden Metallen habe ich das Kerr'sche Phänomen noch am gewöhnlichen Magneteisenerz beobachtet. Schon ein Bruchstück eines natürlichen Magnets, eben geschliffen und polirt, zeigt zwischen den Polen eines Electromagnets eine geringe Drehung. Diese ist an verschiedenen Stellen des Spiegels zwar verschieden stark, aber immer positiv. Für quantitative Messungen ist dieses Material, seines heterogenen Gefüges wegen, unbrauchbar, wie man am Schliffe sofort erkennt. An einen kleinen Magnetitkrystall (Fe_3O_4, holoëdrisch regulär) wurde daher ein Spiegel parallel einer natürlichen Octaëderfläche (111) geschliffen. Ich erhielt daran bei möglichst starkem Strome für rothes Licht eine Drehung $\varepsilon_0 = +5'$; dabei war die Extinction vollkommen, daher das reflectirte Licht jedenfalls nur sehr schwach elliptisch. Von der Orientirung des Incidenzazimuths zum Krystall war die Drehung unabhängig; ich hielt es daher auch für überflüssig, noch Spiegel in anderen Lagen anschleifen zu lassen. Der Magnetit muss sich offenbar wie ein isotroper Körper verhalten. Interessant wäre es, den Einfluss auf durchgehendes Licht zu kennen; bis jetzt habe ich keine Methode finden können, mir dünne Schichten des sehr undurchsichtigen Eisenoxyduloxyds zu verschaffen.

§ 18. An zwei schwächer magnetisirbaren, erheblich absorbirenden Substanzen habe ich einen Kerr'schen Effect nicht mit Sicherheit nachweisen können: Schwefeleisen (FeS, amorph) und Eisenglanz (Fe_2O_3, rhomboëdrisch-hemiëdrisch hexagonal; Spiegel senkrecht zur optischen Axe). Dass eine messbare Wirkung vorläufig nur an den relativ stark magnetisirbaren Substanzen Co, Ni, Fe, Fe_3O_4 constatirt wurde, deutet wiederum auf die grosse Rolle, welche die Magnetisirung dabei spielt. Für die gütige Ueberlassung der Minerale bin ich Hrn. Prof. Bücking zu Danke verpflichtet.

§ 19. Absolute Constanten. Nachdem ich, wie § 16 angedeutet, die Genauigkeit der optischen Beobachtungen wesentlich gesteigert hatte, konnte ich daran denken, sie umgekehrt als magnetische Messmethode zu verwerthen. Ueber diese Anwendung des Proportionalitätsgesetzes werde ich an anderer Stelle ausführlicher berichten. Hier sei nur erwähnt, dass ich zu den unten angeführten Drehungen ε_0 die entsprechende Magnetisirung finden konnte. Durch Division erhält man dann die absoluten Werthe der Constante K für „rothes" Licht in Minuten pro Magnetisirungseinheit:

	Cobalt	Nickel	Eisen	Magnetit
ε_0	$-20{,}97'$	$-7{,}25'$	$-22{,}99'$	—
$\mathfrak{J}$	1060	453	1669	—
K	$-0{,}0198$	$-0{,}0160$	$-0{,}0138$	$+0{,}012$

Der Werth für Magnetit ist angenähert; die übrigen gelten für die oxydfreien massiven Metalle; einen Einfluss des Polirmittels habe ich nicht bemerken können. Uebrigens fand ich bei dicken electrolytischen Schichten ceteris paribus nahe die gleichen Drehungen. Im allgemeinen hängt deren Drehung aber von der Dicke und in hohem Maasse von der Oberflächenbeschaffenheit ab.[1]) Zu absoluten Messungen sind sie daher ungeeignet.

§ 20. Die Rotationsdispersion des Kerr'schen Phänomens ist eine anomale, jedoch nur beim Eisen ziemlich ausgeprägt. Zur quantitativen Messung wandte ich nach Lippich[2]) bei seiner Halbschattenmethode noch spectrale Zerlegung an. Durch ein geradsichtiges Prisma wurde ein Sonnenspectrum auf ein Schirmchen entworfen. Alle Theile dieser Vorrichtung waren fest verbunden und ihre optische Axe senkrecht zur Mittellinie (§ 2) des übrigen optischen Apparates gestellt. Statt des Lippich'schen Spaltschirmes wurde ein Spaltspiegel mit justirbarer Breite vertical unter 45^0 zum Spectralschirm aufgestellt, und zwar ungefähr dort, wo sich vorher das Zirkonscheibchen befand. Jener Spiegel warf daher ein angesichts der schwachen zu messenden Dispersion genügend homogenes Lichtbündel in den Polarisator.

1) cf. Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 199. 1886.

2) Lippich, l. c. p. 1070; cf. auch Wied. Ann. **36.** p. 767. 1889.

§ 21. Auf dem Spectralschirmchen wurde die Lage der Linien Li. α, D, b, F, G bezeichnet und unter Heranziehung der Spectra von Li, Na und H controlirt. An die betreffenden Stellen kam nachher der Spaltspiegel zu stehen. Das bei den bisherigen Versuchen benutzte „rothe" Licht war zwar nicht homogen, aber infolge der schwachen Dispersion konnten damit genügend scharfe Messungen angestellt werden. Streng genommen kann man nun nicht fragen, welches die Wellenlänge des „rothen" Lichtes ist. Es warf sich aber behufs Reducirung der Spectralmessungen auf absolute Werthe die Frage auf: Welche Partie des Spectrums wird ceteris paribus um den gleichen Winkel gedreht, wie er für das „rothe" Licht gefunden wurde? Hierauf kann die Antwort ganz bestimmt lauten, und zwar fand ich durch Probiren und Interpoliren für die betreffende Farbe $\lambda = 62 . 10^{-6}$ cm.

§ 22. Die Drehung wurde an jedem Metall für 6 Farben aus je 30 Ablesungen bestimmt. In Tab. 2 sind die Werthe von K (in Minuten pro Magnetisirungseinheit) verzeichnet; die mit * bezeichneten Zahlen sind das Mittel aus zwei gesonderten Beobachtungsreihen. Trägt man K=funct. (λ) graphisch auf, so erhält man Dispersionscurven, welche ohne Unstetigkeit verlaufen und folgende Habitus zeigen:

Tabelle 2.

Farbe	Linie	$\lambda \times 10^6$ cm	Cobalt	Nickel	Eisen	Magnetit
roth	Li. α	67,1	−0,0208	−0,0173*	−0,0154	+0,0096
„roth"	—	62	−0,0198*	−0,0160*	−0,0138*	+0,0120*
gelb	D	58,9	−0,0193	−0,0154*	−0,0130	+0,0133*
grün	b	51,7	−0,0179	−0,0159	−0,0111	+0,0072*
blau	F	48,6	−0,0181	−0,0163*	−0,0101	+0,0026*
violett	G	43,1	−0,0182*	−0,0175*	−0,0089	—

IV. Cobalt hat ein nur schwach ausgeprägtes Minimum im Blaugrün. Nickel ein Minimum im Gelb. Die Curve des Eisens verläuft fast gerade herunter von Roth bis Violett. Endlich befindet sich beim Magnetit ein Maximum im Gelb.

An letzterem konnte der Lichtschwäche wegen leider nicht weiter als bis Blau genügend scharf beobachtet werden. Eine weitere Messung wäre um so interessanter gewesen,

als die Drehung im Violett fast zu verschwinden schien und ich es nicht für ausgeschlossen halte, dass dieselbe im Ultraviolett ihren Sinn ändert. Dieser Punkt dürfte vorläufig schwer zu entscheiden sein.

Dritte Abtheilung.

§ 23. Die Gesammtformulirung beider Experimentalgesetze, $\varepsilon_0 = K\mathfrak{J}$ und $\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\mathfrak{J}, \mathfrak{N})$, ergibt das allgemeine Gesetz:

$$\varepsilon = K\mathfrak{J}\cos(\mathfrak{J}, \mathfrak{N}) = K\mathfrak{J}_n,$$

wo $\mathfrak{J}_n$ die zum Spiegel normale Magnetisirungscomponente bedeutet. Diese Beziehung wurde zunächst für rothes Licht gefunden, darf aber offenbar auf Strahlung jeglicher Wellenlänge ausgedehnt werden und lautet dann in Worten:

V. Die Drehung der grossen Ellipsenaxe der senkrecht von einem Magnete reflectirten Strahlung ist algebraïsch gleich der normalen Magnetisirungscomponente, multiplicirt mit einer Constante K.

Nach Poisson lässt sich bekanntlich die innere und äussere Wirkung jeder beliebig vertheilten Magnetisirung derjenigen fictiver magnetischer Fluida gleichstellen, welche in eindeutig bestimmter Weise im Magnete und auf seiner Oberfläche vertheilt sein würden.[1]) Die Flächendensität $\mathfrak{s}$ des letzteren Antheils wird durch die Gleichung $\mathfrak{s} = \mathfrak{J}_n$ bestimmt. Nach dem Obigen ist daher die Drehung proportional der Flächendichte und es ist dadurch theoretisch die Möglichkeit gegeben, letztere auf optischem Wege zu ermitteln, was sonst in keiner Weise ausführbar ist. Es hat übrigens keinen Zweck, die fingirte Grösse $\mathfrak{s}$ in die physikalische Gleichung einzuführen; sie hat lediglich die Bedeutung eines rein mathematischen Symbols.

§ 24. Die Constante K ist eine Grösse von der Dimension $[L^{1/2}M^{-1/2}T]$ im electromagnetischen Maasssysteme. Für vier Substanzen ist sie in Tab. 2 als Function der Wellen-

1) Nicht zu verwechseln mit der blossen Oberflächenvertheilung nach Gauss, welche nur für äussere Punkte die Wirkung des Magnets vertreten kann. Nur im speciellen Falle solenoïdaler Magnetisirung sind beide Vertheilungen identisch.

länge gegeben; mit der Temperatur ist sie nur wenig veränderlich. Ich erlaube mir, für K die Benennung „Kerr'sche Constante“ und für die früher definirte Grösse Ψ[1]) den Namen „Kundt'sche Constante“ vorzuschlagen. Diese Namen sind nach Analogie der allgemein eingebürgerten Verdet'schen Constante gebildet; sie erinnern an die Entdecker der betreffenden Phänomene und sind an irgend eine Sprache nicht gebunden. Ich glaube daher annehmen zu dürfen, dass ihrer Einführung nichts entgegensteht.

§ 25. Schluss. Die besprochenen Versuche lassen, wie mir scheint, keinen Zweifel mehr darüber bestehen, dass die specifischen Vorgänge bei der Reflexion an Magneten nur durch die gerade hinter dem Spiegel obwaltende Magnetisirung bedingt werden. Jede Theorie hat dieser Thatsache Rechnung zu tragen. Es ist damit zugleich ein experimenteller Beweis, wenn ein solcher überhaupt noch erfordert wird, dafür geliefert, dass wenigstens ein Theil der Strahlung unter die Oberfläche eindringt, dort die magnetische Einwirkung erleidet, um endlich wieder herausreflectirt zu werden. Denn läge der ganze Weg der Strahlen in der Luft, so könnte die Wirkung nur von dem dort herrschenden magnetischen Zustande abhängen, was nicht der Fall ist.

Wie ich a. a. O. gezeigt habe, ist die Magnetisirung ebenfalls maassgebend für den Vorgang bei der Transmission der Strahlung durch Magnete, welcher mit der Kerr'schen Erscheinung auf das engste zusammenhängt. Von den beiden ist letzteres zweifellos das complicirtere Phänomen und unterscheidet sich von jenem namentlich durch das Zeichen und durch die Art der Dispersion.[2]) Für diesen Unterschied glaube ich folgende einfache geometrisch-kinematische Erklärung geben zu können; dabei lasse ich die tiefergehende

1) Die Constante Ψ für eine Strahlung von bestimmter Wellenlänge ist algebraisch gleich der Drehung, welche die Polarisationsebene einer solchen Strahlung um die Magnetisirungsrichtung erfahren würde, wenn sie eine Platte von der Dicke Eins und der Transversalmagnetisirung Eins senkrecht durchsetzte. du Bois, Wied. Ann. 31. p. 968. 1887.

2) Die Drehung ist bekanntlich bei Durchgang durch Co, Ni und Fe positiv; ihre Dispersion ist zwar anomal, zeigt aber nach Hrn. Lobach, Inauguraldiss. Berlin, 1890, weder Maxima noch Minima.

Frage nach der Dynamik beider Vorgänge vorläufig ganz bei Seite.

§ 26. Bei dem normalen Durchgang durch eine magnetische Schicht hängt die resultirende Phasendifferenz beider Circularstrahlen blos von der verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeit ab; denn die geometrische Weglänge ist für beite die gleiche, nämlich die Dicke der Schicht. Bei der normalen Reflexion hingegen ist für jeden Strahl die „optische Weglänge" (gleich der Phasenverzögerung im Metalle) dem Quotienten der geometrischen Weglänge durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit proportional.

Sowohl letztere, als auch die geometrische Weglänge (infolge des verschieden tiefen[1]) Eindringens) ist für beide Circularstrahlen verschieden. Es ist daher leicht einzusehen, dass die optischen Wegunterschiede und damit die Phasendifferenzen bei Reflexion, resp. Transmission verschiedenes Zeichen haben können. Dazu braucht blos bei der Reflexion der geschwindere Circularstrahl um soviel tiefer als der langsamere einzudringen, dass seine sonstige Phasenbeschleunigung dadurch in eine Verzögerung gegen die Phase des letzteren übergeht.

Theoretisch können daher im allgemeinen die Drehungen bei Reflexion, resp. Transmission entgegengesetzten oder gleichen Sinn zeigen. Erstere könnte sogar für Strahlen verschiedener Wellenlänge verschiedenes Zeichen haben und

---

1) Die allgemeinste Annahme ist, dass ein Theil eines jeden Circularstrahls an der Oberfläche selbst reflectirt wird; das übrige dringt dann in das Metall ein und es wird nach jeder durchlaufenen Elementarschicht wiederum ein „Circularelement" reflectirt, mit um so geringerer Amplitude, je tiefer die Reflexion erfolgt. Das reflectirte Bündel besteht nun aus einer Circularschwingung und unendlich vielen, ihr gleichgerichteten Circularelementen. Das kinematische Integral ist eine einzige Circularschwingung nämlichen Sinnes. Man kommt so zu demselben Resultate, als wenn man, wie oben, direct ein Eindringen des Gesammtbündels und darauf in bestimmter Tiefe erfolgendes Herausreflectiren annimmt. Die beiden resultirenden entgegengesetzten Circularschwingungen haben nun Phasendifferenz, daher die Drehung, und geringe Amplitudendifferenz, daher die geringe Ellipticität der reflectirten Strahlung (siehe die geometrische Methode der Circularelemente von Hrn. Wiener, Wied. Ann. **35.** p. 3. 1888).

für besondere Werthe derselben verschwinden. Darauf deutet auch das Experiment im Falle des Magnetits vielleicht hin (§ 22). Die beiden Dispersionscurven brauchen selbstredend nicht analog zu verlaufen; es hängt das in jedem besonderen Falle von den Eigenschaften der Substanz ab. Obige Ueberlegung wurde in etwas anderer Form bereits von Voigt[1]) angedeutet, ist aber auf irgend eine specielle optische Theorie, ob electrisch oder elastisch, nicht beschränkt. Sie ist eben rein kinematischer Natur, und gilt, solange man die Hypothese einer circularen Birefraction und „Biabsorption" beibehält.

Trotzdem möchte ich den Inhalt des § 26 von allem Vorhergehenden ausdrücklich sondern; mit dieser einen Ausnahme habe ich mich nur an den Versuch und seine directen hypothesenfreien Folgerungen zu halten bemüht. Zum Schlusse möchte ich Hrn. Prof. F. Kohlrausch, in dessen Laboratorium diese Versuche ausgeführt sind, meinen besten Dank aussprechen.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg, 20. Oct. 1889.

---

1) Voigt, Wied. Ann. 23. p. 508. 1884.

IV. *Zur Abhängigkeit der Oberflächenspannung an der Trennungsfläche zwischen Quecksilber und verschiedenen Electrolyten von der Polarisation; von F. Paschen.*

§ I. Das Lippmann'sche Capillarelectrometer.

1) Bei Gelegenheit einiger Versuche mit dem Lippmann'schen Capillarelectrometer, welche ich im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung des Hrn. Geh. Regierungsraths Prof. Dr. Hittorf anstellte, richtete sich meine Aufmerksamkeit auf den Verlauf der Curve, durch welche Lippmann die Zunahme der Oberflächenspannung als Function der polarisirenden electromotorischen Kraft darstellt.[1]) So gut ich nämlich unterhalb des Maximums die von ihm gegebene Curve bestätigen konnte, so wenig war es möglich, für grössere electromotorische Kräfte constante Resultate zu erzielen. Da nun der Verlauf dieser Curve zu mehrfachen theoretischen Erörterungen[2]) Anlass gegeben hat, welche sich theilweise auch auf einen symmetrischen Bau vor und nach dem Maximum beziehen, so schien es von Wichtigkeit, die Cure zu prüfen, besonders da hierüber keine anderen Experimente vorliegen, als diese eine von Lippmann angegebene Messung.[3]).

Meinem hochverehrten Chef, Hrn. Geh. Rath Hittorf sage ich meinen verbindlichsten Dank für die vielfach ge-

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) **5**. p. 507. 1875.

2) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abh. **1**. p. 925. 1882. — Garbe, Compt. rend. **99**. p. 123. 1884. — Lippmann, Compt. rend. **95**. p. 686, 1382[2]. — Duhem, Compt. rend. **104**. p. 54. 1887. — Vaschy, Compt. rend. **104**. p. 64. 1887. — Larmor, Phil. Mag. (5) **20**. p. 426. 1885.

3) Ostwald gibt (Zeitschr. für Physik. Chem. **1**. p. 589. 1887) Beobachtungen jenseits des Maximum, doch nur bis 0,99 Volts. — A. König (Wied. Ann. **16**. p. 1. 1882) konnte nach seiner schönen Methode nur soweit beobachten, wie der Quecksilbermeniscus spiegelte. — Quincke ging bei Messungen an Quecksilbertropfen (Pogg. Ann. **153**. p. 161. 1874) weit über das Maximum, doch findet er ganz andere Resultate, welche Lippmann (Wied. Ann. **11**. p. 319. 1880) kritisirt hat.

schätzte Anregung und Unterstützung bei dieser, wie bei anderen Arbeiten.

2) Den Grund, weshalb ich für Kräfte oberhalb des Maximums keine constanten Werthe[1]), erhielt, sehe ich in der auftretenden Wasserstoffentwickelung, welche nicht nur störende Adhäsionserscheinungen verursacht, sondern auch die Leitung unterbrechen kann. Sobald die Druckeinstellung unbekümmert um den Wasserstoff, welcher sich vor dem Meniscus festsetzt, vorgenommen wurde, ergab dieselbe electromotorische Kraft oft recht erheblich abweichende Werthe: z. B. bei einem Electrometer von ca. 990 mm Quecksilbersäule für die Kraft 1,261 Dan., bei welcher die Wasserstoffentwickelung bereits jedesmal während oder unmittelbar nach der Druckeinstellung sichtbar ward, die Werthe 444, 386,4 423,8, 384,0 mm. Nach Lippmann wäre der entsprechende Werth 396,6 mm. Auch verändert gewöhnlich die mit Wasserstoff beladene Kuppe nach der Einstellung ihre Lage. Bei grösseren electromotorischen Kräften wird die Gasentwickelung stärker; dabei zerreisst der Quecksilberfaden der Capillare häufig in mehrere durch Gasblasen getrennte Theile, und die Einstellungen erfolgen noch unregelmässiger, sodass bei keinem der untersuchten Electrometer (acht von verschiedener Höhe der Quecksilbersäule) die exacte Messung über 1,15 Dan. erstreckt werden konnte. Da Lippmann seine Curve bis 2 Dan. fortsetzt, suchte ich für so hohe Kräfte unbekümmert um die Wasserstoffentwickelung einzustellen und erhielt dann bei aller Unregelmässigkeit doch nie eine so starke Abnahme der Werthe vom Maximalwerth, wie Lippmann angibt. Weiter zeigte sich eine Capillare, in welcher nur einmal eine starke Wasserstoffabscheidung stattgefunden hatte, für fernere Messungen unbrauchbar, indem bei solcher nachher auch für Kräfte unterhalb des Maximums inconstante Einstellungen erfolgten. Die Capillare erholte sich weder durch Herausdrücken und längeres Tropfenlassen des Quecksilbers, noch durch Stehenlassen. Vielleicht bleiben Wasserstoffblasen von geringer Grösse an den Wandungen haften, welche selbst durch wiederholtes

1) Die von Graetz beobachteten Unregelmässigkeiten (Bresl. Dissert. 1879) sind anderer Natur (vgl. Lippmann, Wied. Ann. 11. p. 316. 1880).

Auf- und Abbewegen des Meniscus und nachheriges Tropfenlassen nicht entfernt werden können. Insofern zeigt sich die Wasserstoffabscheidung schädlicher als eine Sauerstoffpolarisation, unter welcher die Capillare nicht leidet, wenn man nur sofort das verunreinigte Quecksilber herausdrückt.

3) Da sich unterhalb des Maximums keinerlei derartige Unregelmässigkeiten ergaben, und dort stets mit grosser Präcision die Lippmann'schen Werthe erhalten wurden, glaube ich, dass das Capillarelectrometer für electromotorische Kräfte unterhalb 0,9 Volt wohl ein vortreffliches Messinstrument, aber nicht geeignet ist, über Oberflächenspannungsänderungen jenseits der Wasserstoffentwickelung Aufschluss zu geben.

4) Die benutzten Electrometer variirten von 1083 bis 115 mm Quecksilberhöhe. Sie wurden in der von Ostwald angegebenen Weise[1]) durch Ausziehen der Capillaren aus Haarröhrchen hergestellt. Die Entfernung der Ruhelage des Meniscus vom Ende der Capillaren wurde stets sehr klein (0,2 bis 0,5 mm) gewählt. Zur Regulirung der Quecksilberhöhe befand sich noch ein mit Glashahn verschliessbares Ausflussrohr unten, dem Platindraht gegenüber. Zwecks bequemer Reinigung wurden Siegellackkittungen vermieden und alle Theile aneinander geblasen. Die benutzte Schwefelsäurelösung war stets die Lippmann'sche ($^1/_6$ Volumth. Säure[2]). Die Verbindung mit Manometer und Luftpumpe (welche die nöthigen Drucke in geeigneter Weise herzustellen gestattete) geschah durch ein $\top$ förmiges, dünnes Glasrohr und möglichst kurze Schlauchstücke, welche noch mit Draht umwickelt werden mussten, damit das durch den Luftpumpenhahn abgesperrte System dicht blieb. Ein mit Ocularmikrometer versehenes Mikroskop von ca. 60facher Vergrösserung gestattete scharf einzustellen und ausserdem die Bewegung des Meniscus zu verfolgen. Die electromotorischen Kräfte wurden bis 2 Dan. durch Abzweigung von 1 resp. 2 hohen Daniells (Zink | Zinksulfat | Kupfersulfat | Kupfer) in der Lippmann'schen Weise[3]) gewonnen. Die electromotorische Kraft dieser Ele-

1) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 404. 1887.
2) Specifisches Gew. = 1,189, also etwa 26procentig.
3) Lippmann, l. c. p. 506.

mente blieb sehr constant und berechnet sich als Mittel aus vielen Controlmessungen zu 0,7485 Lat.-Clark von 15° C., also zu 1,074 Volts. Für die noch höheren electromotorischen Kräfte wurden 1, resp. 2 Bunsenelemente mit Chromsäurefüllung hinzugenommen (electromotorische Kraft ca. 1,78 Dan.)

5) Betreffs des Lippmann'schen Capillarelectrometers als Messinstrument bemerke ich, dass sich für kleine electromotorische Kräfte die Beobachtung der Verschiebung des Meniscus an der Ocularscala fast ebenso bewährte, wie die Messung der Drucke, und dass es für beide Messungsarten gleich vortheilhaft war, die Capillare nicht allzu conisch zu halten. Verfügt man über ein hohes Manometer, so lassen sich auch in folgender Weise genaue Resultate erzielen. Man verschiebt den Meniscus zwischen zwei an der Capillaren fixirten Marken und notirt die dazu nöthigen Druckänderungen: einmal bei metallischer Verbindung des Capillarmeniskus mit dem unteren Quecksilber und dann bei der Einschaltung der verschiedenen electromotorischen Kräfte. Wie leicht nachzuweisen, verhalten sich diese Drucke wie die am Meniscus herrschenden Oberflächenspannungen, während die Compensationsdrucke der Lippmann'schen Messungsweise im Verhältniss der Aenderungen der Oberflächenspannung stehen. Es sei nämlich die Capillare als gerader Kreiskegel vorausgesetzt, mit den Radien r_0 und r_1 an den zwei Marken. Bedeutet dann A die Oberflächenspannung (Capillaritätsconstante), P den Druck der Quecksilbersäulen, und beziehen sich die unteren Indices 0 und 1 auf die zwei Marken, ein oberer Index auf eine eingeschaltete electromotorische Kraft e, während bei metallischer Verbindung des oberen mit dem unteren Quecksilber die mit e veränderlichen Grössen oben keinen Index haben, so ergeben sich aus der Laplace'schen Formel die Gleichungen:

$$(1) \quad A = \tfrac{1}{2} r_0 P_0, \qquad (3) \quad A' = \tfrac{1}{2} r_0 P_0',$$
$$(2) \quad A = \tfrac{1}{2} r_1 P_1, \qquad (4) \quad A' = \tfrac{1}{2} r_1 P_1'.$$

Aus (1) und (3) und (2) und (4):

$$(5) \qquad \frac{A'}{A} = \frac{P_0'}{P_0} = \frac{P_1'}{P_1}.$$

Seien $\Delta' P$ und ΔP die Druckveränderungen, welche den Meniscus in den zwei Fällen zwischen den zwei Marken verschieben, so folgt:

$$\frac{P_1'}{P_1} = \frac{P_0' + \Delta' P}{P_0 + \Delta P}$$

und mit Rücksicht auf (5): $\Delta' P / \Delta P = A' / A$.

Bei geeignet weitem Abstand der Marken und conischer (hier vortheilhaft) Capillaren lassen sich die Drucke hoch wählen und eine grosse Empfindlichkeit erzielen. Zum Belege der Formel betrug beispielsweise der Druck zur Verschiebung der Kuppe zwischen zwei Marken, welche um 63,5 Ocularscalentheile voneinander entfernt waren, bei metallischer Verbindung 322,7 mm, bei Einschaltung der Kraft 0,85 Dan. (Maximum) 472,7 mm. Das Verhältniss ist 1,465. Das Verhältniss der Quecksilbersäulen, welche in denselben zwei Fällen den Meniscus auf den Nullpunkt der Säule einstellen, berechnet sich nach Lippmann's Angaben[1]) zu 1,478, nach den Dimensionen der von mir benutzten Electrometer zwischen 1,445 und 1,477[2]), im Mittel zu 1,462. Das angegebene Verfahren dürfte Vortheile bieten, wo es sich um die Messung von Aenderungen am Electrometer handelt, z. B. sofort nach seiner Zusammensetzung oder mit der Temperatur.

6) Was nun den Verlauf der Lippmann'schen Curve jenseits des Maximums betrifft, so versuchte ich zunächst durch Einschaltung von Widerständen in den Draht, der vom Abzweigungspunkt zum Meniscus führte, die Wasserstoffabscheidung zu verlangsamen. Es gelang erst bei Graphitwiderständen, welche wohl von der Grössenordnung 10 Millionen S.-E. waren. Dabei ging der Meniscus nur noch langsam zur Ausschlagstellung, und die Werthe für den Compensationsdruck kamen bis 2 Dan. dem Druck für das Maximum sehr nahe gleich. Dasselbe Resultat ergab sich, wenn als kathodische Quecksilberfläche nicht der capillare Meniscus allein, sondern noch eine daneben geschaltete

1) Lippmann, l. c. p. 507.

2) Unmittelbar nach der Zusammensetzung findet sich das Verhältniss stets kleiner (bis = 1,445), vgl. auch Hepperger, Wien. Ber. 82. 2. Abth. p. 840. 1880.

grössere Quecksilberfläche diente. Es genügte bis 1,8 Dan. die Fläche des Meniscus in einer Röhre von 1,5 mm Durchmesser, um die Wasserstoffabscheidung in der Capillaren zu verhindern. Die Druckeinstellungen ergaben auch hier nahezu den Maximaldruck. Diese Versuche wurden verlassen, da man unter solchen Verhältnissen nicht mehr weiss, ob zwischen dem capillaren Quecksilber und dem Electrolyten noch das durch die Stromabzweigung beabsichtigte Potentialgefälle herrscht, und sei daher auch von näheren Angaben abgesehen.

7) Da eine solche Verlangsamung der Wasserstoffabscheidung nicht ohne principielle Bedenken möglich war, zielten die nächsten Versuche auf eine Abänderung des Capillarelectrometers ab, um es trotz der Wasserstoffentwickelung zum Entscheiden der angeregten Frage geeignet zu machen. Es ergab sich schliesslich ein Electrometer von etwa 2 mm Quecksilberhöhe und folgender Form.

§ II. Das neue Electrometer und die Oberflächenspannungsänderung mit der electromotorischen Kraft.

1) An eine ca. 24 mm weite Glasröhre wird eine 2,5 bis 3 mm weite geblasen und umgebogen, sodass eine U-Röhre mit parallelen, aber ungleich weiten Schenkelröhren entsteht. Die weite Röhre bleibt lang, die enge wird soweit abgeschnitten, dass der Quecksilbermeniscus in ihr nahe am Ende steht. Dieses Rohr taucht vertical in ein Becherglas, welches Quecksilber und die Schwefelsäurelösung enthält, sodass die Säure nur den Meniscus des engen Rohres benetzt. Die Zuleitung zu dem Meniscus geschieht von oben durch das weite Rohr, zu dem unteren Quecksilber im Becherglas durch einen von der Schwefelsäure isolirten Platindraht. Der Meniscus im engen Rohr wird mit dem Mikroskop visirt, und seine Verschiebungen bei Einschaltung von electromotorischen Kräften an der Ocularscala abgelesen. Die dem Electrometer zu gebenden Dimensionen richten sich nach der Vergrösserung des Mikroskops und nach dem zu untersuchenden Electrolyten. Für Schwefelsäurelösung und das benutzte Mikroskop (das Bild von 1 mm bedeckte ca. 75 Scalentheile des Mikrometers) war eine Weite von 3 mm der engen Röhre passend. 0,85 Dan. erzeugten

dann einen Ausschlag von ca. 80 Scalentheilen. Für Salzsäurelösung erwies sich die geringere Weite 2,5 mm vortheilhaft. Die Ausschläge müssen bei Cylindricität der engen, innerhalb der Ausschlagsgrenzen (1—2 mm) und geeigneter Weite der anderen Röhre nahe den Lippmann'schen Compensationsdrucken entsprechen, wie es sich auch diesseits des Maximums bestätigte. Indessen darf nicht vergessen werden, dass die Genauigkeit der des eigentlichen Capillarelectrometers nachsteht. Es musste auf eine solche Genauigkeit zu Gunsten des beabsichtigten Zweckes, eine Skizze über den Verlauf der Curve in möglichst weiten Grenzen zu erhalten, verzichtet werden, und dieser Zweck wurde bei einigen Vorsichtsmassregeln erreicht. Vor allem war eine sorgfältige Justirung des Mikroskopes nothwendig, um bei jeder Ausschlagsstellung scharf ablesen zu können. Die Empfindlichkeit liess nicht zu wünschen übrig. $0{,}0_35$ Dan. gab noch eine deutlich bemerkbare Zuckung des Meniscus um etwa $^1/_{10}$ Scalentheil.[1]) Auch kehrte die Anfangseinstellung des Meniscus für alle Ausschläge scharf wieder zurück. Der auftretende Wasserstoff konnte leicht entweichen und störte nicht, so lange er sich nicht in grossen Blasen am Meniscus festsetzte. Im letzteren Falle, welcher bei längerer Einschaltung der Kraft öfters eintrat, zogen die adhärirenden Blasen den Meniscus etwas nach oben, bis sie gross genug waren, um abzureissen. Sobald sie dann entwichen waren, kehrte der Meniscus auf seine Ausschlagstellung zurück. Bei sehr stürmischer Entwickelung schwankte die Einstellung in zitternder Bewegung um einen gewissen Scalentheil, welcher dann als Einstellung genommen wurde. Dieses Electrometer zeigte sich in gleicher Weise, wie für die Untersuchung von Säuren, auch für die von Salzlösungen geeignet, von denen eine Reihe zur Messung gelangten. Ferner liess sich der Meniscus zur Anode machen und gab Aufschluss über die dadurch bewirkte Aenderung der Oberflächenspannung.

2) Für negative Kräfte über dem Maximum zeigte sich noch eine zum Auffinden des letzteren nützliche Erscheinung.

1) Mit dieser grossen Empfindlichkeit dürfte dieses Electrometer auch als Messinstrument dem Lippmann'schen nicht nachstehen, wenn man die zu messende Kraft durch eine bekannte, vermittelst Stromabzweigung variable compensirt, bis im Electrometer kein Ausschlag mehr erfolgt.

Sobald nämlich die electromotorische Kraft ausgeschaltet war, der Meniscus aber isolirt blieb, ging derselbe, entsprechend der allmählich verschwindenden Polarisation für Kräfte unter dem Maximum direct zur Ruhelage, für solche über dem Maximum erst zum Maximalausschlag, kehrte langsam um und sank noch langsamer bis auf die Ruhelage. Zuckte also der Meniscus beim Oeffnen in einer der Nulllage entgegengesetzten Richtung, so lag die eingeschaltet gewesene Kraft sicher über dem Maximum.

3) In der folgenden Tabelle 1 bedeutet e die eingeschaltete electromotorische Kraft in Daniell. Die drei folgenden Spalten enthalten Messungen in Schwefelsäure und zwar die erste die von Lippmann gegebene Curve, die zweite das Mittel aus den für sieben Lippmann'sche Electrometer erhaltenen Curven, soweit mit denselben in exacter Weise gemessen werden konnte. Die dritte Spalte enthält das Mittel aus 13 Beobachtungsreihen, welche mit einem 3 mm weiten Rohr erhalten wurden. Da die Ausschläge des letzteren sich von den Compensationsdrucken des Lippmann'schen Electrometers nur durch constante Factoren unterscheiden, ebenso wie die Drucke bei Capillarelectrometern von verschiedenen Quecksilbersäulen, sind sämmtliche Beobachtungsreihen zur besseren Uebersichtlichkeit auf einen Ausschlag (oder Compensationsdruck) von 100 für das Maximum umgerechnet. Die zwei folgenden Spalten geben die Messungen in Salzsäurelösung $^1/_{11}$ Volth. Säure.[1]) Die erste ist mit einem Capillarelectrometer von 1075 mm Höhe, die zweite als Mittel aus drei Messungsreihen mit einem 2,5 mm Rohr gewonnen. Hier ist die Umrechnung auf einen Maximalwerth der Oberflächenspannungsänderung von 50 gemacht. Zum Schluss ist noch eine Messungsreihe in concentrirter Chlorkaliumlösung angeführt; es sind dies direct mit einem 2,5 mm Rohr beobachtete Ausschläge. Die Zahlen über 100 wurden durch passende Verlegung des Nullpunktes gewonnen. Aehnlich verliefen die Messungen in anderen Salzlösungen. — Das * bedeutet den Beginn der sichtbaren Gasentwickelung. Die Ausschläge in der Richtung zum Maximalausschlag (Vergrösserung der Oberflächen-

1) Spec. Gew. = 1,015, also etwa 3,2procentig.

spannung) sind positiv gerechnet. In der zweiten Tabelle findet sich eine Uebersicht über das Bemerkenswerthe der untersuchten Electrolyte. e_m bedeutet die electromotorische Kraft, für welche der Maximalausschlag erfolgt, e_0 diejenige, für welche der Meniscus auf der Stelle blieb (zweiter Schnittpunkt der Curve mit der Abscissenaxe). Unter „Gasentwickelung" stehen die electromotorischen Kräfte, bei welchen eine solche zuerst sichtbar ward. Um einen Anhalt über die Grösse der Oberflächenspannungsänderung in den verschiedenen Electrolyten zu geben, ist für diejenigen, in welchen auch ein Capillarelectrometer aufgestellt war, das aus den Electrometerdimensionen (oder in oben p. 47, § I, 5. gezeigter Weise) berechnete Verhältniss der Oberflächenspannung beim Maximum zu der bei metallischer Verbindung des capillaren mit dem unteren Quecksilber als A'/A beigefügt. Für einige war dasselbe Electrometer benutzt und konnten folglich die Quecksilbersäulen angegeben werden, welche die Kuppe beim Maximum auf denselben Nullpunkt der Scala bringen. Sie finden sich unter A' und sind, wie bereits Ostwald bemerkte[1]), nahe gleich.

Tabelle I.

e	H_2SO_4			HCl		KCl
	Capillarelectrometer		3 mm Rohr	Capillar-Electr.	2,5 mm Rohr	2,5 mm Rohr
	Lippm.	Paschen				
+2			− 9,3			−26,5
1			11,8			25,5
0,5			6,2		−18,6	15,7
0,1			5,9		18	15,2
0,05			5,5		18	15,2
0,01			2,7			
+0,005			1,4		2,1	− 2
−0,005	+	+	+ 1,2	+	+ 1,4	+ 2
−0,01			2,3			
0,05			12,38		15,3	10,9
0,1	22,54	22,58	24,13	24,66	24,4	20
0,2	41,28	41,91	43,49	35,54	35,6	35,4
0,3	57,00	56,41	58,92	41,80	43,4	43,1
0,4	69,45	69,34	71,65	46,66	46,3	44,7
0,5	80,34	79,40	81,37	48,70	48,95	46,5
0,6	88,20	88,41	90,00	49,80	49,45	44,2
0,7	93,56	94,51	94,76	48,13	46,8	40,1
0,8	98,27	98,70	98,90	45,00	44,3	35,2
0,9	100	99,59	99,59	41,05	40,35	27,4

1) Ostwald, l. c. p. 598.

e	H_2SO_4 Capillarelectrometer Lippm.	H_2SO_4 Capillarelectrometer Paschen	H_2SO_4 3 mm Rohr	HCl Capillar-Electr.	HCl 2,5 mm Rohr	KCl 2,5 mm Rohr
1,0	98,48	98,26	97,80*	37,48	33,6	+16
1,15	90,66	90,68	95,55	31,08	28,5*	− 4,4
1,261	83,96		93,30		25,7	22,9
1,30	—		91,67		—	28,5
1,444	66,66		88,47		19,3	58,9*
1,50	59,97		84,89		—	70,6
1,60	—		81,83		+ 7	91,9
1,75	34,11		75,53		− 4,9	118
1,833	30,68		68,53		− 9,5	129
2,00	26,22		57,01		−12,85	148
2,78	—		49,8		—	165
3,78	—		60,7		−19,3	170
5,55	—		53,2		−23,4	172

inconstante Werthe Wasserstoffentw.

Tabelle II.

Electrolyt	Ar der Einstellung	e_m	e_0	Gasentwickel.	A'/A	A'
H_2SO_4 26 procentig	exact	0,87	—	0,9	1,45 [1]	1212
HCl 3,2 proc.	exact	0,55	1,70	0,9 bis 1,15	1,18	1215
NHO_3 1 proc.	exact	0,90	—	1,444	1,40 [1]	1211
K_2SO_4 concentrirt	langsamer, doch genau	0,7	1,60	1,75 1,58	1,27 [1]	—
KCl „	exact	0,50	1,1	1,44	1,16 [1]	—
Na_2SO_4 „	langsamer und veränderlich	0,75	1,44	1,50	—	—
NaCl „	exact	0,50	1,2	1,75	1,18 [1]	1197
$(NH_4)_2SO_4$ „	langsam. nicht sehr genau	0,65	1,25	1,44	—	—
NH_4Cl „	exact	0,50	1,15	1,0	—	—
$KClO_3$ bei Zimmertemp. gesättigt	langsam, doch ziemlich genau	0,7	1,5	2	—	—
NaOH conc. frisch bereitet. 2 versch. Messungen	sehr langsam und veränderlich	0,35	0,63	1,5	1,094 [1]	1253 bis 1304
		0,25	0,53			

4) Auf Fig. 1 sind die den Zahlen der Tab. I entsprechenden Curven aufgetragen (als Abscisse die electromotorische Kraft, als Ordinate die Aenderung der Oberflächenspannung). Die punktirte ist die von Lippmann, die ausgezogene die mit dem 3 mm-Rohr für Schwefelsäure erhaltene, die gestrichelte die in der Salzsäurelösung mit dem 2.5 mm Rohr gewonnene.

1) Sofort nach der Zusammensetzung.

In Fig. 2 finden sich die analogen Curven für drei Salzlösungen. Es sind dies einzelne Messungsreihen, und zwar zwei für K_2SO_4 (punktirt), eine für KCl (ausgezogen) und zwei für NaOH (gestrichelt). Die letzteren drei sind mit einem 2,5 mm Rohr, die ersteren zwei mit einem 3 mm Rohr gewonnen, diese zwei wurden dann so umgerechnet, dass der Ausschlag für das Maximum mit dem in KCl im richtigen Verhältnisse steht. Der sichtbare Beginn der Gasabscheidung ist durch einen verticalen Strich gekennzeichnet.

5) Bis zur Gasentwickelung zeigte sich das Lippmann'sche Capillarelectrometer in den Salzlösungen und besonders in denen der Chloride brauchbar.[1]) Bei den Sulfaten erfolgten kleine Veränderungen am eingestellten Meniscus. In Natronlauge zeigte es sich unterhalb des Maximum unbrauchbar, indem keine Ein-

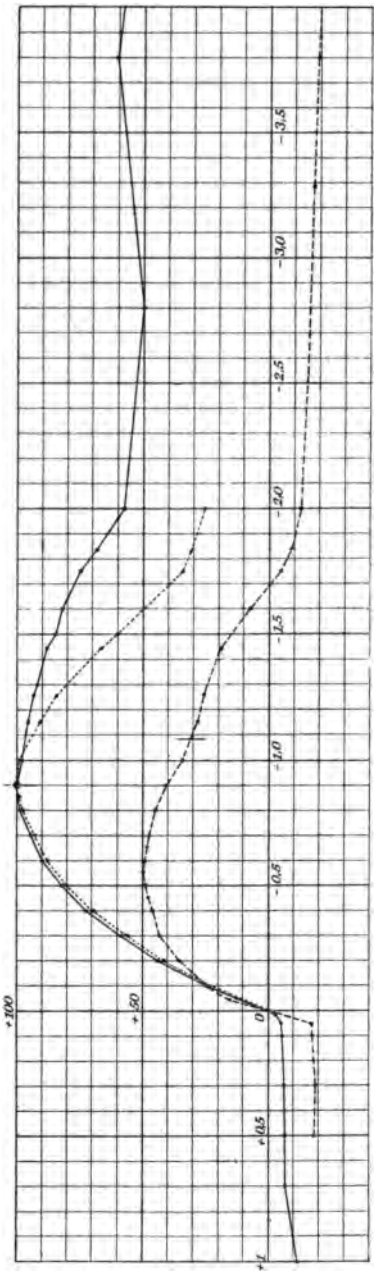


Fig. 1.

1) Gore beschreibt das Verhalten eines wohl nicht sehr praktischen Capillarelectrometers in den Lösungen der verschiedensten Electrolyte. Proc. Roy. Soc. London **30.** p. 32. 1880; **31.** p. 295. 1880; **32.** p. 85. 1881; Beibl. **5.** p. 203 u. 611. 1881.

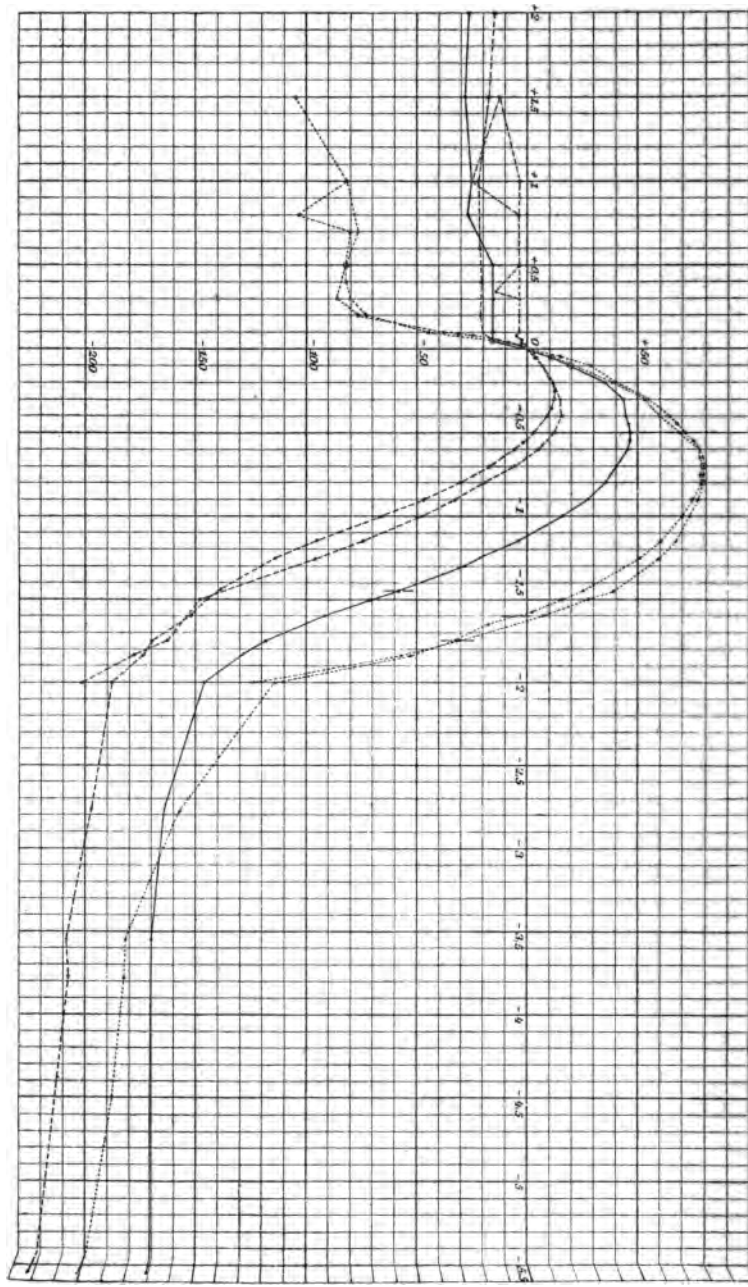


Fig. 2.

stellung blieb, sondern sich sofort entsprechend zu grossen Drucken zu ändern begann, was selbst nach längerem Warten noch eintrat. Jenseits des Maximums war der eingestellte Meniscus beständiger. Uebrigens zeigten sich ähnliche Veränderungen auch mit dem 2,5 mm Rohr und veranlassten grössere Abweichungen unter einander, als in irgend einem anderen der untersuchten Electrolyte. Dies ist schon aus den angeführten Curven, welche sich auf zwei in gleicher Weise frisch bereitete Lösungen beziehen, ersichtlich. Doch waren die Abweichungen nicht so stark, wie beim Capillarelectrometer unterhalb des Maximums.

6) Dass das Lippmann'sche Capillarelectrometer indessen zur Untersuchung der Salzlösungen mit Vorsicht zu gebrauchen ist, sobald Concentrationsänderungen an der Kuppe durch die Electrolyse auftreten können, glaube ich besonders aus einem Versuche mit einer sauren Lösung von Merkuronitrat schliessen zu dürfen. Dieser Electrolyt dürfte gegen Quecksilber keine Potentialdifferenz haben, wie auch sogleich bewiesen werden soll. Eine Polarisation des Quecksilbers in ihm kann nicht aufkommen, und doch zeigte das Capillarelectrometer Ausschläge, wenn auch unregelmässige, sodass die Compensation durch Drucke kein Resultat gab. Ein nach oben Biegen der Capillare zum Ausgleich der Concentrationsunterschiede brachte keine Aenderung. Die enge Capillare liess diesen Ausgleich nicht schnell genug zu Stande kommen. Das 3 mm Rohr, bei welchem solche Concentrationsänderungen sofort ausgeglichen werden mussten, zeigte weder bei negativer, noch bei positiver Ladung die geringsten Ausschläge, während hier mit dem Galvanometer bereits bei $0{,}0_3 1$ Dan. ein Strom durch den Electrolyten nachweisbar und bei höheren Kräften Schlierenbildung über dem Meniscus sichtbar war. Auch mit Sublimatlösung wurde ein Versuch gemacht. Die 3 mm Röhre ward zunächst mit destillirtem Wasser vorgerichtet und nun in dieses einige Tropfen Sublimatlösung gegeben, während eine electromotorische Kraft von 0,5 Dan. eingeschaltet blieb. Sofort mit den ersten Tropfen des Chlorides stieg der Meniscus entsprechend kleinerer[1]) Oberflächen-

1) Die Oberflächenspannung des Quecksilbers in Merkuronitrat ist *auch bedeutend kleiner als die in* den anderen Electrolyten. Die Queck-

spannung und hatte auch schon eine deutlich erkennbare Chlorürschicht. Schaltete man dann weitere electromotorische Kräfte ein, so gab es keinen Ausschlag mehr, doch schien die Quecksilberoberfläche steif geworden zu sein. Dass auch an der Trennungsfläche $Hg/HgCl_2$ keine Potentialdifferenz herrscht, ergibt folgender Versuch: Ein ca. 670 mm hohes Capillarelectrometer, dessen Kuppe dicht am Ende stand, wurde unter Anwendung des höchsten Druckes, welchen das Manometer zu geben erlaubte, zur Tropfelectrode gemacht. Das Quecksilber trat in 26procentiger Schwefelsäure[1]) in dünnem Strahle aus, der sich weiter unten verbreiterte und als feiner dichter Staub niederfiel. Dass auf diese Weise keine Tropfelectrode entstand, wie sie Ostwald[2]) beschreibt, ist gleichgültig, da es nur auf den Nachweis einer eventuellen Potentialdifferenz zwischen tropfendem und unterem Quecksilber ankam. Letzteres geschah vermittelst eines Quadrantelectrometers. Indem das Quecksilber stets unter demselben Drucke ausfloss, zeigte es sich in H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, HCl, KCl, NaOH immer negativ gegen das untere, und zwar am stärksten in Schwefelsäure, am schwächsten in Natronlauge, entsprechend den electromotorischen Kräften des Maximums dieser Electrolyte. In Merkuronitrat aber und in Sublimatlösung gab es auch nicht die Spur von einem Ausschlag.

7) Betreffs der mit dem 2,5 und 3 mm Rohr erhaltenen Curven in den verschiedenen Electrolyten sind folgende Resultate zu ziehen: Innerhalb der electromotorischen Kräfte + 0,1 und − 2 Dan. vollziehen sich alle Aenderungen der Oberflächenspannung. Diesseits und jenseits derselben ändert sie sich nur noch wenig oder gar nicht. Das Charakteristische der Curven für die Salzlösungen und Natronlauge ist der schnelle und bedeutende Abfall jenseits des Maximums, der mehr als das dreifache des vorigen Anstieges zum Maximum beträgt. Die Säurelösungen (H_2SO_4, HCl, HNO_3)

---

silbersäulen, welche im Capillarelectrometer bei metallischer Schliessung die Kuppe auf ein und denselben Nullpunkt in H_2SO_4 und $HgNO_3$ zurückführen, verhalten sich etwa wie 900/649.

1) Aehnlich in den anderen Lösungen, mit Ausnahme von NaOH und $HgCl_2$, in welchen es sich schnell tropfend zeigte.

2) Ostwald, l. c. p. 559 u. figende.

zeigen dagegen nur einen langsamen und geringen Abfall. In Salzsäure findet unmittelbar hinter dem Maximum noch ein schnelleres Sinken, vom Beginn der Gasentwickelung aber derselbe Verlauf wie in Schwefelsäure und der sich dieser ganz analog verhaltenden Salpetersäurelösung statt. Bei Polarisationen mit dem Anion verlor der Meniscus fast in allen Electrolyten schon bei geringen electromotorischen Kräften an Beweglichkeit. Die Ausschläge erfolgten entsprechend einer Oberflächenspannungsabnahme, waren unregelmässiger und schienen von 0,1 Dan. an, soweit es beim Steifwerden des Quecksilbers zu beurtheilen war, constant zu sein. Diese Abnahme der Oberflächenspannung bei positiver Polarisation erwies sich für die Säuren klein, für die Salze etwas grösser, am grössten für die Sulfate, wo sie auch erst bei 0,3 Dan. aufhörte.

8) Stellt man die Electrolyten nach ihrem Verhalten vor und nach dem Maximum zusammen, so haben vor dem Maximum einen ähnlichen Verlauf: die Sauerstoffsäuren und die Sulfate (auch $KClO_3$) mit hohem Maximalausschlag bei einer grösseren electromotorischen Kraft des Maximums. Scharf von diesen unterschieden, aber untereinander sehr ähnlich erweisen sich die Salzsäure und die Chloride mit niederem Maximalausschlag bei einer kleineren Kraft des Maximums. Das Verhältniss A'/A zeigt sich aus der Tab. II für diese letzteren gleich. — Jenseits des Maximums gehören die Säuren zusammen in eine Gruppe und die Salze mit den Hydroxyden zusammen in eine andere, wie oben bereits ausgeführt. Wie das Anion den Verlauf vor dem Maximum, so scheint das Kation und die durch dasselbe bewirkten chemischen Umsetzungen den Verlauf jenseits des Maximums zu bestimmen. Dies Resultat dürfte mit der v. Helmholtz'schen Anschauung[1]) im besten Einklang stehen, aber die Frage nach einer Symmetrie zur Ordinate des Maximums als eine unwesentliche erscheinen lassen.

9) In einer kürzlich von Pellat[2]) veröffentlichten Untersuchung wird durch mehrere Beispiele wahrscheinlich gemacht, dass der Zerfall des Electrolyten stets beim Maximum

1) vgl. unten p. 63. § III. 7.

2) Pellat, Compt. rend. **108.** p. 1238. 1889.

beginnt. Bei den Salzlösungen, welche von mir untersucht sind, soll unmittelbar jenseits des Maximums eine Amalgamirung des Quecksilbers und zugleich die Bildung von Hydroxyden in der an die Kuppe grenzenden Schicht des Electrolyten stattfinden, ohne dass dabei zunächst ein dauernder Strom auftritt. Die dauernde Electrolyse beginnt erst, nachdem die electromotorische Kraft der Zelle:

Quecksilber | Amalgam (meistens = reines Metall) | Hydroxyd | Electrolyt | Quecksilber

erreicht ist, und wird durch das Auftreten dauernder Ausschläge in einem eingeschalteten Galvanometer gekennzeichnet. Für die Bildung von Hydroxyden spricht die oben beschriebene bedeutende Abnahme der Oberflächenspannung in Salzlösungen, welche der in NaOH ganz analog ist. Merkwürdig bleibt aber, dass sich die von Pellat für das Intervall vom Maximum bis zur dauernden Electrolyse bereits angenommene Amalgamirung des Quecksilbers nicht durch Steifwerden des capillaren Meniscus im Lippmann'schen Electrometer zeigt, und dieses in allen untersuchten Lösungen bis zur Gasabscheidung brauchbar ist.

10) Weiter folgert Pellat, dass bei Lösungen von Hydroxyden derjenigen Metalle, welche sich mit Quecksilber amalgamiren, die Differenz der electromotorischen Kräfte 1) des Beginnes eines dauernden Stromes, 2) des Maximums gleich der Contactpotentialdifferenz zwischen dem gebildeten Amalgam und dem Quecksilber sei. Bei den Salzen dieser Metalle gewinnt man dieselbe Potentialdifferenz unter Berücksichtigung der electromotorischen Kraft zwischen der gebildeten Hydroxydschicht und dem ursprünglichen Electrolyten. Die von Pellat angeführten Beispiele bestätigen seine Hypothese. Sollte sie sich bewähren, so würde die beschriebene Anordnung mit dem 3 mm Rohr durch Einschaltung eines Galvanometers in den Stromkreis sofort zu einer derartigen Bestimmung von Potentialdifferenzen geeignet sein, da das Maximum mit dem 3 mm Rohr sehr scharf in oben beschriebener[1] Weise erhalten wird. Indessen wird sogleich ein Punkt angeführt werden, der es vielleicht frag-

[1] Vgl. p. 50 § 11 [illegible]

lich lassen kann, ob dem Maximum wirklich die ihm von Pellat zugeschriebene Bedeutung zukommt.

11) Schon bevor mir Pellat's Arbeit bekannt wurde, beschäftigte ich mich mit ähnlichen Fragen und kann nun betreffs des Beginnes der Electrolyse bei Schwefelsäure (26 proc.) seine Hypothese nur bestätigen. Wenn auch die Vergrösserung einer bereits vorhandenen Wasserstoffblase schon bei 0,8 Dan. eintrat und auch schon bei 0,75 Dan. ein schwacher dauernder Strom entstand, so zeigten sich diese beiden Merkmale der Electrolyse und des damit verbundenen dauernden Stromes doch vom Maximum an erst in prägnanter Weise. Anders ist es mit (3,2 procentiger) Salzsäure. Hier liegt das Maximum bei 0,55 Dan., während die Gasentwickelung und der durch das Galvanometer nachweisbare dauernde Strom erst bei etwa 1 Dan. eintritt. Welche Bedeutung hätte denn hier die Differenz von 0,45 Dan. im Pellat'schen Sinne? Die gleiche Frage gilt für 1 procentige Salpetersäurelösung, wo die charakteristischen Punkte der Curve ebenfalls um etwa 0,5 Dan. verschieden sind.[1])

§ III. Entwickelung der Polarisation mit wachsender electromotorischer Kraft.

1) Im Folgenden seien kurz einige Versuche erwähnt, welche Aufschluss über den Verlauf der Polarisation des Quecksilbers geben sollten, da ich es für nützlich hielt, die

1) Während des Druckes dieser Arbeit fand ich, dass in den Säurelösungen die Lage der zwei charakteristischen Punkte der Curve zu einander von der Concentration der Lösung in unerwarteter Weise abhängig ist. Bei Salzsäure nimmt die electromotorische Kraft des Maximums mit wachsender Concentration zu von 0,45 Dan. bis 0,8 Dan., die electromotorische Kraft des Beginnes der dauernden Electrolyse dagegen ab und zwar ziemlich bedeutend von 1,1 Dan. bis 0,4 Dan. Ganz Aehnliches gilt für Schwefelsäure. Von näheren Angaben sehe ich ab, da die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, möchte indessen hier noch hinzufügen, dass die zwei charakteristischen Punkte zusammenfallen für eine Concentration, welche nicht weit von derjenigen liegt, bei der die Säure das Maximum des Leitungsvermögens zeigt. Es ist vielleicht kein Zufall, dass man seit Lippmann's Vorgang vorzugsweise mit solcher Concentration der Schwefelsäure operirt hat; denn je besser das Leitungsvermögen, um so exacter erfolgen die Einstellungen im Capillarelectrometer. Ob aber hiernach Pellat's Hypothese noch haltbar ist, scheint mir zweifelhaft, und ich verweise im Uebrigen auf Ostwald's Bemerkung über diesen Gegenstand (*Referat* in der Zeitschr. für Physik. Chem. 4. *Heft 4. p. 478. 1889*).

Erscheinungen der Oberflächenspannungsänderung in möglichst engem Zusammenhange mit den sie verursachenden Kräften zu betrachten. Es existirt über die Polarisation des Quecksilbers in Schwefelsäure eine eingehende Untersuchung von Streintz.[1]) Derselbe fand für electromotorische Kräfte von 2,2 Volt an, dass die Wasserstoffpolarisation HgH/Hg einen constanten Betrag von 1,45 Volt zeigt, während die Sauerstoffpolarisation HgO/Hg kleiner blieb, aber keinen sehr regelmässigen Verlauf darbot. Die Gesammtpolarisation HgH/HgO betrug für 2,2 Volt 1,8 Volt und nahm für stärkere Kräfte noch langsam etwas zu. Für 1,1 Volt betrug die Sauerstoffpolarisation noch nicht $^1/_4$ der Wasserstoffpolarisation; die Gesammtpolarisation war nahe gleich der eingeschalteten electromotorischen Kraft.

2) Es lag mir daran: 1) den Verlauf der Polarisation bis zum Constantwerden der Wasserstoffpolarisation zu verfolgen, 2) den Einfluss einer eventuellen Sauerstoffpolarisation an der unteren grossen Fläche des Lippmann'schen Capillarelectrometers und vor allem der oben benutzten 3 mm Röhre zu studiren, da ich nicht sicher war, dass dieselbe, wie Lippmann bei der kleinen Capillarfläche seines Electrometers voraussetzt, auch bei dem 3 mm Rohr vernachlässigt werden konnte.

3) Die angewandte Methode war die von Fuchs.[2]) Da ich die electromotorische Kraft des Beginnes der Electrolyse nicht überschreiten wollte, benutzte ich die Vortheile dieser Methode, da die von Streintz und Aulinger[3]) gegen dieselbe erhobenen Bedenken auf so geringe electromotorische Kräfte keinen Bezug haben. Als Electrometer diente ein Quadrantelectrometer Kirchhoff'scher Construction in Quadrantschaltung. Zur Untersuchung gelangten bisher nur Säurelösungen, nämlich Schwefelsäure in 26procentiger und Salzsäure in 3,2procentiger Lösung. Das Quecksilber und die Säurelösungen wurden in demselben Zustande, wie bei den capillarelectrometrischen Versuchen benutzt.

In denselben Electrolyten tauchten stets drei Queck-

1) Streintz, Wied. Ann. **33**. p. 465. 1888.
2) Fuchs, Pogg. Ann **156**. p. 156. 1875.
3) Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. **27**. p. 181. 1886.

silberoberflächen, von denen zwei polarisirt und während der Polarisation nacheinander mit der dritten Fläche, die neutral blieb, verglichen werden. Vor jeder Polarisation überzeugte ich mich, dass zwischen den Flächen keine zufällige Potentialdifferenz vorhanden war.

4) Die Resultate mit drei gleich grossen Flächen, nämlich den Quecksilbermenisken in Röhren von circa 10,5 mm Durchmesser, sind folgende: In Schwefelsäure ergab sich die Grösse der Gesammtpolarisation bis zu electromotorischen Kräften von 1 Dan. hin nahe gleich der eingeschalteten electromotorischen Kraft und der Hauptantheil dieser Polarisation fiel der kathodischen Fläche zu, während die Sauerstoffpolarisation ausserordentlich klein im Verhältniss zu anderen blieb. Die Salzsäure gab ein anderes Resultat: zwar blieben die Gesammtpolarisationen bis zur Electrolyse (1 Dan.) stets nahe gleich den electromotorischen Kräften, doch vertheilte sie sich in veränderlicher Weise. Bald hatte die Wasserstoffpolarisation den Hauptantheil, bald die Chlorpolarisation, und zwar die letztere in den meisten Versuchen. Die Chlorpolarisation trat besonders stark stets dann auf, wenn das kathodische Quecksilber auch nur eine Spur von Chlorür enthielt, doch auch, wenn die Gefässe mit reinen Substanzen frisch gefüllt und nicht die geringsten Unreinlichkeiten sichtbar waren. Selbst wenn man unsichtbare Verunreinigungen der Kathode mit Chlorür voraussetzen wollte, bleibt es immerhin merkwürdig, wie die Chlorpolarisation zu so hohen Werthen kommen kann, da selbst bei den geringsten Kräften an der Anode sofort die Chlorürbildung sichtlich beginnt. Auch ist es merkwürdig, dass das Chlor ein vom Sauerstoff so verschiedenes Verhalten zeigte. Versuche, den Grund in einer bei der Polarisation möglichen Bildung von Chlorid und dessen Umsetzung zu Chlorür nachzuweisen, gaben bisher kein Resultat.

5) Ein anderer Fall, in welchem die Chlorpolarisation fast den vollen Betrag der Polarisation aufwies, und in welchem sich nun auch die Sauerstoffpolarisation ebenso verhielt, ist der, wenn eine im Verhältniss zur Kathode kleine Fläche als Anode benutzt wird, wie es bei der Anordnung des Capillarelectrometers, aber auch derjenigen der oben

benutzten 3 mm Röhre eintritt. In dasselbe Becherglas von etwa 6 cm Durchmesser tauchte zusammen mit einem dieser Electrometer eine dritte Fläche von ca. 3 mm Durchmesser, welche neutral blieb. Mit dieser wurden der Meniscus und das untere Quecksilber verglichen. Hier zeigte sich für beide Arten von Electrometern und für Schwefelsäure in derselben Weise, wie für Salzsäure, dass stets die ganze Polarisation am kleinen Meniscus vorhanden war, und zwar die Polarisation mit Sauerstoff oder Chlor ebenso, wie diejenige mit Wasserstoff. Natürlich wurde vor jedem Versuch der Electrometermeniscus durch Herausdrücken des Quecksilbers aus der Röhre gereinigt und neutralisirt.

Ein solches Hervortreten der Chlorpolarisation an einem Metalle, welches sich mit Chlor sofort zu Chlorür verbindet, dürfte allen bekannten Thatsachen widersprechen. Da ich nun bisher nicht die Zeit hatte, diese sich stets in beschriebener Weise zeigende Erscheinung durch andere Versuchsanordnungen zu prüfen, will ich von weiteren Belegen für eine solche Chlorpolarisation Abstand nehmen und dagegen hervorheben, dass die sich über den Meniscus der Anode in cohärenter Haut verbreitende Chlorürschicht bekanntermassen[1]) ein sehr geringes Leitungsvermögen besitzt und dadurch möglicher Weise das Potentialgefälle ganz an die Anode verlegen kann. Dann würden die beobachteten Ausschläge nicht mehr eine Polarisation im gewöhnlichen Sinne bedeuten, sondern nur beweisen, dass die Anwendung der Fuchs'schen Methode in solchem Falle nicht mehr statthaft ist. Hierfür spricht eine zeitweise Verkleinerung des die Chlorpolarisation bedeutenden Ausschlages und dem entsprechende Vergrösserung des Ausschlages für die Wasserstoffpolarisation, wenn während der Polarisation die Chlorürschicht durch Aufrühren mit einem Glasstabe zerrissen wurde. Dagegen spricht ein Hervortreten der Chlorpolarisation bei den weiteren gleich grossen Gefässen, wie es selbst dann beobachtet wurde, wenn die Chlorürhaut den Meniscus gar nicht vollständig bedeckte.

6) Bei der Versuchsanordnung des Lippmann'schen Capillarelectrometers und des 3 mm Rohres ist man aber

1) Hittorf, Pogg. Ann. **106.** p. 344. 1859.

bezüglich der Wasserstoffpolarisation anzunehmen berechtigt, dass dieselbe sich als Gesammtpolarisation am Meniscus befindet. Es kommt die Polarisation des unteren Quecksilbers nicht in Betracht, wenigstens nicht merkbar für electromotorische Kräfte unterhalb der bleibenden Electrolyse. Bei electromotorischen Kräften unterhalb der bleibenden Electrolyse ist ferner für die zwei erwähnten Säuren sicher, dass diese Polarisation nahe gleich der eingeschalteten electromotorischen Kraft ist. Für höhere Kräfte nimmt die Polarisation noch langsam und wenig zu, um schliesslich einen nahe constanten Werth beizubehalten. Vergleicht man hiermit, was oben über die in diesen Säuren erhaltenen Curven der Oberflächenspannungsänderung gesagt ist, so ergibt sich folgendes: Bis zum Maximum gilt die Lippmann'sche Curve und bedeutet ein erst schnelles, dann langsameres Zunehmen der Oberflächenspannung mit der Polarisation. Jenseits desselben nimmt sie weit langsamer ab, als sie vorher zugenommen; zugleich ist aber auch das Steigen der Polarisation ein langsameres geworden. Bei Salzsäure bringt der spätere Eintritt der Gasentwickelung eine kleine Modification, indem die Curve bis zu dieser etwas schneller zu fallen scheint. Die Abnahme der Oberflächenspannung ist schliesslich bei derjenigen electromotorischen Kraft so gut wie beendet, bei welcher auch die Polarisation einen nahe constanten Werth erreicht hat. Diese Kraft beträgt für Schwefelsäure etwa 2 Daniell.[1])

7) Nach der bekannten, von Helmholtz eingeführten Betrachtungsweise[2]) besteht an der Trennungsfläche zwischen dem Electrolyten und dem Quecksilber eine natürliche Potentialdifferenz derart, dass das Quecksilber positiv polarisirt zu denken ist. Mit Hülfe der Doppelschichten wird erklärt, wie die Oberflächenspannung dieses Quecksilbers je nach der Grösse der natürlichen Potentialdifferenz (oder Polarisation) mehr oder weniger erniedrigt ist. Eine kathodische Polarisation durch äussere Kräfte verkleinert zunächst die natürliche anodische. Der übrig bleibende Betrag der letzteren

1) Vgl. Streintz, l. c. p. 465 und die Curve für Schwefelsäure Fig. 1.
2) H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. I. p. 925. 1882.

wirkt nur noch zu einer Verkleinerung der Oberflächenspannung, sodass diese bis zum Maximum zunimmt, bei welchem die natürliche Polarisation neutralisirt ist. Jenseit des Maximum sind es nun kathodische Polarisationen, die durch die natürliche Potentialdifferenz nicht neutralisirten Restbeträge der Polarisation durch äussere Kräfte, welche wieder eine Verkleinerung der Oberflächenspannung veranlassen, und zwar natürlich nur in dem Grade und soweit, wie die Gesammtpolarisation eben noch zunimmt. Andererseits ist hiernach die oben[1]) experimentell gefundene Thatsache leicht ersichtlich, dass für den Verlauf der Curve diesseits des Maximums das Anion des Electrolyten ebenso entscheidend ist, wie jenseits des Maximums das Kation, resp. die durch dasselbe bewirkten chemischen Umsetzungen.

§. IV. Einfluss der Temperatur auf das Capillarelectrometer.

1) Zum Schluss seien kurz die Resultate einiger Versuchsreihen erwähnt, durch welche der Einfluss der Temperatur auf die Messungen mit dem Capillarelectrometer sowohl, wie auf die Curve der Oberflächenspannungsänderung ermittelt werden sollte. Für den ersten Zweck diente ein Lippmann'sches Electrometer von ca. 770 mm Quecksilberhöhe, welches sorgfältig vor Sauerstoffpolarisation und Wasserstoffabscheidung bewahrt wurde, für den letzten das 3 mm Rohr. Da sich Aenderungen mit der Temperatur zeigten, wurde folgende Versuchsanordnung gewählt, um zu entscheiden, was sich mit der Temperatur veränderte, die an der Grenzfläche des unteren Quecksilbers befindliche natürliche Polarisation oder die Oberflächenspannung des Meniscus.

2) Neben das Becherglas mit dem Electrometer und dem unteren anodischen Quecksilber wurde eine ebensolche zweite Anode geschaltet, deren Schwefelsäure heberförmig mit derjenigen der ersten Anode communicirte. Jedes der Bechergläser konnte für sich erhitzt werden. Die Erwärmung wurde bis zum Siedepunkt der Schwefelsäurelösung ausgedehnt. Je nach der Schaltung des capillaren Meniscus ergaben sich drei Combinationen. Abgesehen von einer electromotorischen

1) Vgl. p. 57. § II. 8.

Kraft zwischen heisser und kalter Schwefelsäurelösung, für deren Einfluss ich keinen Anhaltspunkt hatte, giebt die Verbindung:

1. des kalten Electrometermeniscus mit der heissen grösseren Quecksilberfläche Aufschluss über eine Aenderung der natürlichen Potentialdifferenz Hg/H_2SO_4 mit der Temperatur;

2. des heissen Meniscus mit der kalten Anode über die Aenderung der Oberflächenspannung (bei derselben Potentialdifferenz) mit der Temperatur.

3. des heissen Meniscus mit heisser Anode den Temperaturcoëfficienten des Lippmann'schen Electrometers.

3) Ein Versuch nach Schema 2) ist von Lippmann ausgeführt,[1]) ohne eine Veränderung zu ergeben. Es dürfte indessen bekannt sein, dass nach bereits alten Versuchen von Brunner, Metz, Frankenheim u. a.[2]) die Capillarconstante sowohl des Quecksilbers, als wässeriger Lösungen mit der Temperatur veränderlich ist.

4) Bei meinen Versuchen ergaben sich in allen drei Fällen kleine Aenderungen. Der Meniscus bewegte sich: Bei 1) entsprechend einer Abnahme der natürlichen positiven Polarisation des Quecksilbers. Dieselbe kehrte indess nach dem Erkalten nicht wieder auf ihren alten Betrag vollends zurück. Durch wiederholtes Kochen und wieder Erkalten schien ein constanter Endzustand einzutreten, in welchem die anfängliche electromotorische Kraft Hg/H_2SO_4 um etwa 0,05 Dan. erniedrigt blieb. Vielleicht wirkt der Sauerstoff der absorbirten Luft, welcher durch Kochen ausgetrieben wird, mit bei der Potentialdifferenz Hg/H_2SO_4 und hat hierin wohl auch das langsame Zunehmen der Drucke unmittelbar nach der Zusammensetzung der Electrometer seinen Grund.

Bei 2) bewegte sich der Meniscus ensprechend einer Verkleinerung der Oberflächenspannung mit der Temperatur. Bei 3) im Beginn der Erhitzung nach weiterem Querschnitt,

---

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) **12.** p. 275. 1877.

2) Literaturübersicht bei Wolf, Pogg. Ann. **101.** p. 553. 1857; neuere Versuche von *Timberg, Wied. Ann.* **30.** p. 545. 1887.

dann zurück, über den Ausgangspunkt hinaus und noch kleinerem, wie bei 2). Für die Compensationsdrucke erhielt ich in der Anordnung 1) kleinere Werthe, in 2) grössere (um etwa 8 Proc. bei stärkster Erwärmung). Doch kehrte auch hier beim Erkalten der frühere Nullpunkt nicht ganz wieder zurück, sodass die Drucke für diesen neuen Nullpunkt grössere blieben, als sie vor dem Erwärmen für den alten waren (wohl infolge der Concentrationsänderung). Bei der Anordnung 3), welche eine Superposition der zwei ersten bedeutet, ergaben sich kleinere Werthe für den Compensationsdruck während der Erwärmung. Sie wuchsen bei der Abkühlung wieder, und zwar über ihren anfänglichen Betrag hinaus. Z. B. betrug der Compensationsdruck für 0,80 Dan. vor der Erwärmung 343,5 mm, bei 80° 333,8 mm, nach längerer Erhitzung bei 83° 326,5 mm; nach völliger Abkühlung 352,1 mm. Häufig begannen die Drucke bereits bei längerer Erhitzung zu wachsen. Innerhalb der Schwankungen der Zimmertemperatur dürfte indess ein Temperaturcoëfficient selbst bei genauesten Messungen mit dem Capillarelectrometer nicht in Betracht kommen. Die Gasentwickelung trat beim Erhitzen bereits bei 0,85 Dan. häufig ein.[1])

5) Die mit dem 3 mm Rohr bei etwa 90° C. erhaltenen Curven zeigen jenseits des Maximums einen noch geringeren Abfall der Oberflächenspannung. Derselbe blieb sogar in einzelnen Messungsreihen ganz aus, in welchen bis 2 Dan. die Ausschläge des Maximums eintraten; in anderen betrug die Wiederabnahme für 2 Dan. nur etwa 10 Proc. des maximalen Ausschlages. Die Blasen entwichen leichter. Die Erscheinung, dass der Meniscus von adhärirenden Blasen in die Höhe gezogen wurde, zeigte sich in viel geringerem Maasse, als bei Zimmertemperatur.

Phys. Labor. der Acad. Münster i. W., October 1889.

1) Auch wenn man das Gefäss mit dem unteren Quecksilber durch geeigneten Abschluss zum Evacuiren einrichtete und den Luftdruck in ihm so weit als möglich erniedrigte, erhielt man den Wasserstoff fast immer genau beim Maximum.

V. *Ueber die galvanische Polarisation von Platinelectroden in verdünnter Schwefelsäure bei grosser Stromdichtigkeit*[1]*;* *von Franz Richarz.*

Die Versuche, welche der vorliegenden Arbeit zu Grunde liegen, wurden, vielfach auf längere Zeit unterbrochen, in den Jahren 1885 bis 1888 im physikalischen Institut der Universität Berlin angestellt, dessen damaligem Director, Hrn. Geheimrath v. Helmholtz, ich für gütige Gewährung der Apparate und wiederholten Rath zum grössten Danke verpflichtet bin.

Die galvanische Polarisation von Platinelectroden in verdünnter Schwefelsäure bei grosser Stromdichtigkeit oder bei kleinen Electroden ist bereits früher der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Aeltere Bestimmungen derselben waren bei Beginn meiner Versuche nur von Buff[2]) gemacht, welcher den hohen Werth von 3,3 Dan. erhielt, während alle anderen, selbst die unzuverlässigsten Messungen von Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure höchstens 2,56 Daniell als Maximum der Polarisation ergeben hatten.[3]) Im Januar 1888 veröffentlichte Hr. Fromme eine Untersuchung[4]), welche mir meine nach ähnlicher Methode angestellten, im ersten Theile der vorliegenden Arbeit beschriebenen und damals schon lange abgeschlossenen Versuche in ihrem thatsächlichen Verhalt bestätigte; Hr. Fromme aber schloss aus seinen Versuchen, dass bei Benutzung einer Anode von sehr kleiner, einer Kathode von grosser oder kleiner Oberfläche die Polarisation bis zu 4,31 Daniell

1) Ein kurzer Auszug ist bereits mitgetheilt in: Third Report of the Electrolysis-Committee of the British Association, p. 12; Read at the Bath Meeting, 1888.

2) Buff, Pogg. Ann. **130.** p. 341. 1867.

3) Buff, Pogg. Ann. **73.** p. 500. 1848. G. Wiedemann, Electr. **2.** p. 690.

4) Fromme, Wied. Ann. **33.** p. 80. 1888.

steigen könne, während ich aus meinen Versuchen gefolgert hatte, dass die Voraussetzungen der angewandten Methode bei grosser Stromdichtigkeit nicht erfüllt seien. Sowohl Buff als Hr. Fromme bestimmten die Polarisation aus Messungen von Stromintensitäten im geschlossenen Kreise während der Electrolyse.

Ueber die Versuche, welche ich nach derartigen älteren Methoden gemacht habe, ist im ersten Theile meiner Arbeit berichtet, mit dem Resultat, dass die Methoden unzuverlässig sind. Der zweite Theil meiner Arbeit zeigt, dass diese Unzuverlässigkeit begründet ist in einer Abhängigkeit des Widerstandes der Zersetzungszelle von der Stromstärke, deren Ursache nebst einigen damit zusammenhängenden Erscheinungen im einzelnen erörtert werden. Endlich wurden Messungen der Polarisation gemacht nach einer neuen einwurfsfreien Methode; die Resultate, welche diese gab, sind im dritten Theile zusammengefasst.

I. Bestimmung der Polarisation aus Intensitätsmessungen im geschlossenen Stromkreise während der Electrolyse.

1. Versuche nach den Methoden von Ohm und Wheatstone.

Die Methode von Ohm[1]) ist folgende. In einen Stromkreis sind eingeschaltet ausser der stromliefernden Batterie und der Zersetzungszelle ein Galvanometer und ein Rheostat. Es sei E die electromotorische Kraft der Batterie, p die Gegenkraft der Polarisation, W der Widerstand des Kreises, ausgenommen den vom Rheostaten hinzugefügten. Wenn der letztere, der eingeschaltete Rheostatenwiderstand, gleich r_1 ist, sei die am Galvanometer abgelesene Intensität gleich J_1; beim Rheostatenwiderstand r_2 sei die Intensität J_2. Dann gelten die Gleichungen:

$$(1)\quad J_1 = \frac{E-p}{W+r_1}, \qquad (2)\quad J_2 = \frac{E-p}{W+r_2},$$

woraus durch Elimination von W:

$$(3)\quad E-p = \frac{r_1 - r_2}{\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2}}.$$

1) *G. Wiedemann*, Electr. 2. p. 667. 1. p. 628, 630.

Sodann werden bei ausgeschalteter Zersetzungszelle und für zwei verschiedene Rheostatenwiderstände r_1' und r_2' die Intensitäten J_1' und J_2' gefunden. Diese Messungen ergeben, wenn jetzt der Widerstand des Kreises ausser demjenigen des Rheostaten W' genannt wird:

$$(4) \quad J_1' = \frac{E}{W' + r_1'}, \qquad (5) \quad J_2' = \frac{E}{W' + r_2'};$$

und durch Elimination von W':

$$(6) \quad E = \frac{r_1' - r_2'}{\frac{1}{J_1'} - \frac{1}{J_2'}}.$$

Durch Division von (3) und (6) folgt:

$$1 - \frac{p}{E} = \frac{r_1 - r_2}{r_1' - r_2'} \cdot \frac{\frac{1}{J_1'} - \frac{1}{J_2'}}{\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2}}.$$

$$(7) \quad p = E\left(1 - \frac{r_1 - r_2}{r_1' - r_2'} \cdot \frac{\frac{1}{J_1'} - \frac{1}{J_2'}}{\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2}}\right).$$

Hiermit ist p durch die electromotorische Kraft der Batterie ausgedrückt; letztere muss dann mit einem Normalelement verglichen werden. In dieser ursprünglichen Form der Ohm'schen Methode braucht man den Reductionsfactor des benutzten Galvanometers nicht zu kennen, die Intensität kann in willkürlichen Einheiten ausgedrückt werden. Kennt man dagegen den Reductionsfactor des Galvanometers, kann also die Intensitäten in Ampère angeben, und drückt man die Rheostatenwiderstände in Ohm aus, so ergeben die Gleichungen (3) und (6) direct die electromotorischen Kräfte $E - p$, resp. E in Volt; die Differenz der so erhaltenen Werthe ergibt die Polarisation p. In dieser Weise habe ich die Ohm'sche Methode angewandt.

Wheatstone macht die Rheostatenwiderstände r_1' und r_2' bei ausgeschalteter Zelle so gross, dass die Werthe der Intensität bei ein- und ausgeschalteter Zelle paarweis gleich werden: $J_1' = J_1$ und $J_2' = J_2$. Dann wird die Gleichung (7):

$$(8) \quad p = E\left(1 - \frac{r_1 - r_2}{r_1' - r_2'}\right).$$

Die Versuche nach der in der angegebenen Weise modificirten Ohm'schen Methode habe ich meist so eingerichtet, dass ich gleichzeitig zur Controle die Polarisation auch nach Wheatstone's Methode berechnen konnte. Es werde ein für allemal bemerkt, dass diese Controlberechnung stets Werthe der Polarisation ergab, welche mit den nach der modificirten Ohm'schen Methode berechneten übereinstimmten.

Die specielle Anordnung der Versuche war folgende. Die Zersetzungszelle war eine Uförmig gekrümmte Glasröhre von 23 mm Durchmesser, in deren Schenkeln sich die Electroden befanden. Die U-Form war gewählt, um das Vordringen der in der Flüssigkeit gelösten Gase und vor allem auch der unter Umständen[1]) gebildeten Superoxyde, der Ueberschwefelsäure und des Wasserstoffsuperoxyds, zur anderen Electrode möglichst zu erschweren; würden dieselben bis zur anderen Electrode gelangt sein, so hätten sie durch die Verbindung mit dem dort abgeschiedenen Ion die Polarisation vermindern können.[2]) Um constante Temperatur zu haben, wurde die Zelle in kleingestossenes Eis eingesetzt; ausserdem veranlasste mich hierzu folgende Rücksicht. Es ist die Ansicht ausgesprochen worden, dass die Bildung der eben genannten Superoxyde die galvanische Polarisation erheblich vermehre.[3]) Ich wollte daher solche Bedingungen wählen, unter denen sich möglichst grosse Mengen der Superoxyde bilden; der etwaige vergrössernde Einfluss ihrer Entstehung auf die Polarisation musste sich dann um so mehr zeigen; daher wurde die Zelle in Eis gesetzt. Aus dem analogen Grunde wurde als Electrolyt 40 bis 50procentige Schwefelsäure benutzt, welche Concentration für die Entstehung der Ueberschwefelsäure sich in meinen früheren Versuchen am günstigsten erwies. Als Electroden dienten feine Platindrähte von 0,08 mm Dicke, welche zur Stromzuleitung mit ihrem Ende um dickere Platindrähte gewickelt und mit diesen in dünne Glasröhrchen derart eingeschmolzen waren, dass ein 25 mm langes Stück der dünnen Drähte herausragte und

1) F. Richarz, Wied. Ann. **24.** p. 183. 1885 u. **31.** p. 912. 1887.
2) G. Wiedemann, Electr. **2.** p. 698.
3) F. Exner, Wied. Ann. **5.** p. 338. 1878; **6.** p. 388. 1879.

bei der Electrolyse ganz in die Säure tauchte. Die Glasröhren mit den Electroden wurden mittelst Korkstückchen in den Mündungen der U-Röhre befestigt. Die ganze Anordnung der Zelle gibt die Fig. 1 in halber natürlicher Grösse wieder.

Als stromliefernde Elemente wurden Grove'sche Becher benutzt; wenn dieselben vor der Benutzung frisch zusammengesetzt wurden und stets mehrere Reihen derselben nebeneinander geschaltet zur Anwendung kamen, so blieb ihre electromotorische Kraft während einer Versuchsreihe hinreichend constant. In abwechselnder Reihenfolge wurden die Messungen bei eingeschalteter und bei ausgeschalteter Zersetzungszelle angestellt, und innerhalb jeder Reihe von Messungen zuerst mit zunehmenden, dann mit abnehmenden Widerständen im Rheostaten beobachtet. Indem die Mittelwerthe der zusammengehörigen Messungen in die Berechnung eingeführt werden, eliminirt man möglichst Veränderungen der Intensität für denselben Rheostatenwiderstand. Bei ausgeschalteter Zelle fanden solche Veränderungen nur sehr langsam statt; bei eingeschalteter Zelle aber fand sich für denselben Rheostatenwiderstand die Intensität oft sehr stark veränderlich. Insbesondere bei den grössten angewandten Intensitäten kam die Nadel der Bussole mit eingeschalteter Zelle nie völlig zur Ruhe, sondern erhielt durch beständige geringe Schwankungen der Intensität immer neue kleine Anstösse; dabei war aber die Ruhelage aus einer

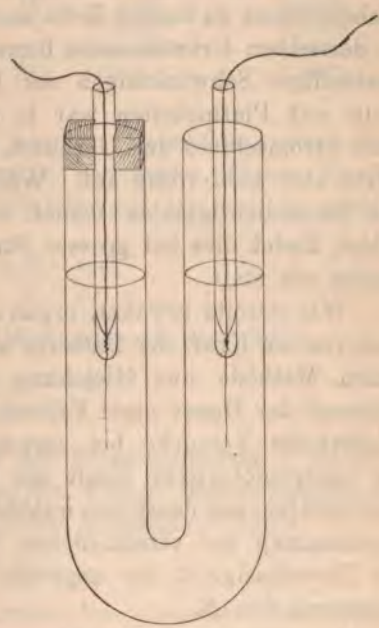


Fig. 1.

grösseren Anzahl von Umkehrpunkten berechnet, recht constant, sodass also ein langsam sich ändernder Mittelwerth der Intensität existirte. Bei geringeren Werthen der Intensität wurde derartiges nicht bemerkt, doch konnte das ja an der Trägheit der Nadel liegen, indem dieselbe schnellen geringen Schwankungen der Intensität nicht folgte. Jene Beobachtung bei grösseren Intensitäten veranlasste mich zu dem Versuch, bei geringeren Intensitäten ein Telephon als Nebenschluss zu meiner Zelle anzubringen; wie erwartet, war in demselben fortwährendes Rauschen zu hören, ein Zeichen beständiger Schwankungen der Intensität. Auch bei einer Zelle mit Platinplatten war in den ersten Secunden nach dem Stromschluss das Geräusch im Telephon vorhanden; es hörte aber bald völlig auf. Während sich also bei geringeren Stromdichtigkeiten schnell ein constanter Zustand ausbildet, findet dies bei grosser Stromdichtigkeit an den Electroden nie statt.

Wie bereits erwähnt, ergab die Berechnung der electromotorischen Kraft der Batterie nach der modificirten Ohm'schen Methode aus Gleichung (6) nur geringe Abnahme während der Dauer einer Versuchsreihe. Ausserdem ergaben wiederholte Versuche bei verschiedenen Intensitäten, dass die electromotorische Kraft der Batterie bei den benutzten Intensitäten von denselben unabhängig war. Die gute Uebereinstimmung der verschiedenen Werthe ist ein Beweis für die Zuverlässigkeit der angewandten Methode bei der Bestimmung von E.

Aus der grossen Anzahl von Versuchsreihen, welche ich bei grösseren und kleineren Intensitäten angestellt habe, habe ich zwei herausgegriffen, welche sich aneinander anschliessen, und theile die Mittelwerthe der Intensität bei eingeschalteter Zersetzungszelle, welche in der angegebenen Weise aus mehreren Messungen sich ergeben, in der folgenden Tabelle mit.

Aus je zwei Messungen ist nach Gleichung (3) innerhalb jeder Reihe $E - p$ zu berechnen, woraus sich dann unmittelbar p ergibt.

Tabelle I.

Bezeichnung der Versuchsreihe	Electrom. Kraft der Batterie	Laufende Nr.	Rheostatenwiderstand	Intensität in Ampère
A.	10,81 Volt	I.	0	0,7500
		II.	5,66 Ohm	0,4385
		III.	22,66 „	0,2140
B.	5,43 Volt	IV.	0,47 „	0,08419
		V.	16,52 „	0,04805
		VI.	49,09 „	0,02634
		VII.	188,2 „	0,00967

Es lässt sich nun aus unseren Versuchen auch der Widerstand der Zersetzungszelle berechnen. Durch Elimination von $E - p$ aus den Gleichungen (1) und (2) erhält man:

$$W = \frac{r_1 J_1 - r_2 J_2}{J_2 - J_1} \tag{9}$$

und entsprechend aus den Gleichungen (4) und (5):

$$W' = \frac{r_1' J_1' - r_2' J_2'}{J_2' - J_1'}. \tag{10}$$

Nennt man den Widerstand der Zersetzungszelle z, so ist, da bei ausgeschalteter Zelle der übrige Schliessungskreis, immer abgesehen vom Rheostaten, unverändert blieb:

$$W = W' + z. \tag{11}$$

W', den Widerstand des Kreises bei ausgeschalteter Zelle mit Ausschluss des Rheostaten, erhalte ich nach Gleichung (10) aus den Intensitätsmessungen bei ausgeschalteter Zelle. Bei den Versuchen der Reihe A. ergab sich $W' = 2{,}16$ Ohm; bei der Reihe B. war $W' = 12{,}3$ Ohm; eine Abhängigkeit von der Intensität war in beiden Reihen (und auch sonst) durchaus nicht vorhanden.

W, der Widerstand des Kreises bei eingeschalteter Zelle mit Ausschluss des Rheostaten ergibt sich nach Gleichung (9) aus den Messungen bei eingeschalteter Zelle. Aus (11) ergibt sich dann z.

Ich theile nun die aus den Versuchsreihen der Tabelle I berechneten Werthe von $E - p$, p, W und z mit:

Tabelle II.

Bezeichnung der Versuchsreihe	Berechnet aus	Electrom. Kräfte in Volt		Widerstände in Ohm	
		$E - p$	p	W	Zelle
A.	I. u. II.	5,98	4,83	7,97	5,81
	II. u. III.	7,11	3,70	10,57	8,41
B.	IV. u. V.	1,80	3,63	20,9	8,6
	V. u. VI.	1,90	3,53	23,0	10,7
	VI. u. VII.	2,13	3,30	31,6	19,3

Sehr auffallend sind zunächst die enorm hohen Maximalwerthe der Polarisation bis zu 4,83 Volt = 4,30 Daniell. Hr. Fromme fand seinen ungefähr ebenso grossen Maximalwerth nach der ursprünglichen Ohm'schen Methode bei 50procentiger Schwefelsäure, während er bei ca. 40procentiger Schwefelsäure einen Maximalwerth von etwa 3 Daniell fand;[1]) dabei war aber die Intensität kleiner als 0,3 Ampère, während sie in meinen Versuchen über 0,7 Ampère stieg. Man fragt sich vergebens, worin das Arbeitsäquivalent so grosser Werthe der Polarisation unter den gegebenen Bedingungen bestehen soll.

Ganz besonders bemerkenswerth ist aber die starke Zunahme der Polarisation und die starke Abnahme des Widerstandes der Zelle mit wachsender Stromintensität, welche nach den Berechnungen stattfinden soll. Für eine grosse Anzahl von Versuchsreihen ergab sich stets im wesentlichen dasselbe Resultat; durch Aenderung der Verhältnisse wurde ausgeschlossen, dass zufällige Fehler untergelaufen seien; die Messungen selbst aber sind hinreichend sicher, um keinen Zweifel zu gestatten.

2. Kritik der Methode.

Die berechnete Veränderlichkeit von Polarisation und Widerstand der Zelle mit der Intensität steht im Widerspruch mit den stillschweigend in der angewandten Methode gemachten Voraussetzungen. Bei Ableitung der Gleichungen (3) und (9) ist vorausgesetzt, dass sowohl W als auch p in den Gleichungen (1) und (2) denselben Werth haben, d. h.

1) Fromme, l. c. p. 93.

von der Intensität unabhängig sind. Da sich nun die unter Voraussetzung dieser Constanz aus je einem Paare von Messungen berechneten Werthe von p und W bei verschiedenen Paaren als verschieden ergeben haben, so ist mindestens eine der beiden Grössen von der Intensität wirklich abhängig; die Abhängigkeit der anderen kann eine scheinbare, nur in der unter falschen Voraussetzungen gemachten Rechnung vorhandene sein. Durch die Rechnung lässt sich eine Entscheidung, welche der beiden Grössen thatsächlich von der Intensität abhängt, oder ob beide von ihr abhängig sind, nicht liefern, sondern es müssen andere Ueberlegungen hierzu herangezogen werden.

Die Gleichungen, welche die Anwendung des Ohm'schen Gesetzes für jede einzelne Intensitätsmessung bei der Annahme veränderlicher Polarisation und veränderlichen Widerstandes der Zelle liefern, lassen sich durch unendlich viele Werthsysteme derselben erfüllen. Hält man an der Annahme constanten Widerstandes der Zelle fest, so lässt sich ausser dieser Bedingung noch die erfüllen, dass für die beiden höchsten Werthe der Stromstärke die Polarisation denselben Werth gehabt, also ihr Maximum erreicht habe. Dieses Werthsystem für die Versuchsreihe A der Tabelle I würde sein:

Der Gesammtwiderstand $W = 7{,}97$ Ohm;
die Polarisation bei (III) $= 4{,}25$ Volt;
bei (II) und (I) $= 4{,}83$ „

Während also die Intensität von etwa 0,21 bis auf etwa 0,44 Ampère zunimmt, müsste die Polarisation noch sehr stark, nämlich um 0,58 Volt gewachsen sein; dagegen nicht mehr weiter zugenommen haben, während die Intensität von etwa 0,44 Amp. bis auf 0,75 Amp. steigt. Dies wäre ein sehr unwahrscheinliches Verhältniss; die starke Zunahme der Polarisation bei Steigerung der Intensität von 0,21 bis auf 0,44 Amp. liesse vielmehr vermuthen, dass die Polarisation ihr Maximum noch nicht erreicht habe, vielmehr bei weiterer Steigerung der Intensität sich noch höhere Werthe ergeben würden. Die ohnehin so sehr grossen Werthe der Polarisation würden also noch nicht einmal den Maximalwerth derselben repräsentiren.

Aber auch wenn man das angegebene Bedenken gegen das obige Werthsystem nicht gelten lässt, so würde es doch sicher aussagen, dass die Polarisation ihr Maximum erst mit einem Werthe von 4,83 Volt bei einer Intensität von etwa 0,44 Amp. erreicht habe. Die Oberfläche meiner Electroden betrug 0,0628 cm^2; die mittlere Stromdichtigkeit auf der Electrode bei 0,44 Amp. also 7 Amp. pro Quadratcentimeter; alle früheren Messungen an Platinplatten zeigen, dass schon bei weit niedrigeren Werthen der Stromdichtigkeit das Maximum der Polarisation erreicht wird.

Bei den folgenden Versuchen älterer Physiker sind — soweit ich finde — alle Angaben gemacht zur Berechnung der Stromdichtigkeit, bei welcher das Maximum der Polarisation von Platin in Schwefelsäure eingetreten war. Daniell[1]) fand das Maximum bei einer Stromdichtigkeit von 0,130 Amp./Quadratcentim. Poggendorff[2]) gibt leider die Breite seiner Platinplatten nicht an; sie tauchten $2^1/_2$ Zoll tief in verdünnte Schwefelsäure; die Breite der „Platten" ist wohl gewiss mindestens 1 cm gewesen; bei dieser Annahme würde er das Maximum bei einer Stromdichtigkeit von höchstens 0,176 Amp./Quadratcentim. erreicht haben. Buff[3]) fand das Maximum einmal für 0,133 Amp./Quadratcentim. und bei einer zweiten Versuchsreihe für 0,164 Amp. pro Quadratcentimeter.

Dagegen würde die Berechnung unserer Versuche unter der Annahme unveränderlichen Widerstandes der Zersetzungszelle ergeben, dass das Maximum der Polarisation erst bei einer Stromdichtigkeit von 7 Amp. pro Quadratcentimeter erreicht wäre.

Will man andererseits die Annahme unveränderlichen Widerstandes der Zersetzungszelle fallen lassen, so ist die Polarisation durch die Gleichungen, welche das Ohm'sche Gesetz liefert, nicht mehr bestimmt.

Wir wollen nun einmal annehmen, die Polarisation habe bei den kleinen Electroden, welche wir benutzten, keinen höheren Werth, als das Maximum, welches für Platinplatten

1) Daniell, Pogg. Ann. **60.** p. 390. 1843.
2) Poggendorff, Pogg. Ann. **67.** p. 531. 1846.
3) Buff, Pogg. Ann. **73.** p. 500. 1848.

in verdünnter Schwefelsäure zuverlässig gefunden wurde, also etwa 2,5 Daniell = 2,8 Volt. Die Berechtigung zu dieser Annahme werden die im 3. Theile der Arbeit beschriebenen Versuche liefern. Dann würde sich für jeden Werth der Intensität J, resp. des Rheostatenwiderstandes r nach Gleichung (1) oder (2) der Gesammtwiderstand W mit Ausschluss des Rheostaten ergeben:

$$W = \frac{E - p}{J} - r. \tag{12}$$

Durch Subtraction der auf p. 73 angegebenen Werthe von W' erhält man dann den Widerstand der Zersetzungszelle z. Bei der gemachten Annahme $p = 2{,}8$ Volt ergeben die Versuche der Tab. I:

Tabelle III.

Bezeichn. der Versuchsreihe	Laufende Nr.	Intensität in Ampère	Widerstände in Ohm W	Zelle
A.	I.	0,7500	10,68	8,52
	II.	0,4385	12,60	10,44
	III.	0,2140	14,73	12,57
B.	IV.	0,08419	30,5	18,2
	V.	0,04805	37,6	25,3
	VI.	0,02634	49,6	37,3
	VII.	0,00967	80,7	68,4

Es ergibt sich also unter der Voraussetzung, dass die Polarisation constant = 2,8 Volt gewesen sei, ein mit abnehmender Intensität stark zunehmender Widerstand der Zersetzungszelle, und zwar ist die Zunahme bei kleinen Intensitäten erheblich stärker, als bei grösseren Intensitäten. Die Widerstandswerthe sind als Ordinaten zu den Intensitätswerthen als Abscissen in Fig. 2 dargestellt. Im zweiten Theile dieser Ar-

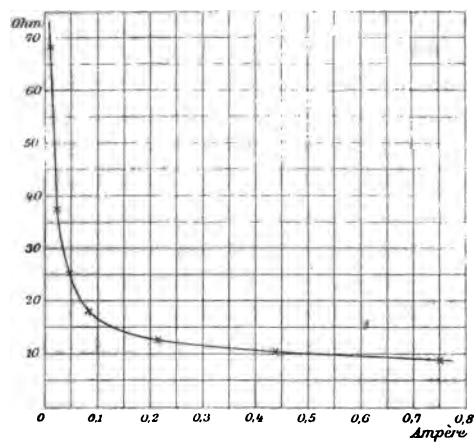


Fig. 2.

beit wird gezeigt werden, dass derartige Veränderungen des Widerstandes aus anderen Erscheinungen als nothwendig stattfindend, gefolgert werden müssen.

Vorläufig ist das sichere Ergebniss der Versuche nach der Ohm'schen Methode, dass von den Voraussetzungen derselben, nämlich der Voraussetzung constanter Polarisation und constanten Widerstandes der Zelle, mindestens eine nicht erfüllt ist. Welche der Voraussetzungen und in welcher Weise dieselbe nicht erfüllt ist, darüber lässt sich vorläufig nichts Sicheres sagen; man kann also auch nichts Bestimmtes über die Polarisation aus den Messungen schliessen.

Die Veränderlichkeit von Polarisation und Widerstand, welche die Berechnung nach der Ohm'schen Methode (Gleichungen 3 und 9) in Tab. II ergibt, musste bei meinen Versuchen deshalb so auffällig werden, weil die Werthe der Intensität, welche überhaupt zur Anwendung kamen, und schon die benachbarten Werthe, welche ein Paar zur Berechnung bilden, verhältnissmässig weit auseinander lagen. Wenn man näher zusammenliegende Werthe der Intensität wählt, so genügt die Annahme einer geringen Veränderung des Widerstandes, damit die Rechnung nach Gleichung (3) Werthe der Polarisation von mehr als 4 Daniell ergebe, während dieselbe thatsächlich nicht grösser als etwa 2,5 Dan. zu sein braucht. Die geringe anzunehmende Veränderung des Widerstandes wird dann in der fehlerhaften Berechnung desselben für verschiedene Paare von Intensitäten nach Gleichung (9) noch verkleinert erscheinen, und kann infolge von Beobachtungsfehlern in dieser leicht gar nicht mehr erkennbar sein. Dies dürfte bei einem Theil der Versuche des Hrn. Fromme für kleine Electroden der Fall gewesen sein, während derselbe bei anderen Versuchen ebenfalls die Abnahme des Widerstandes mit wachsender Intensität gefunden hat,[1]) und zwar, wie mir scheint, eine Abnahme, die im Verhältniss zu den Intensitätsdifferenzen von ganz ähnlicher Grösse ist, wie ich sie durch die analoge Berechnung in Tabelle II erhielt.

1) Fromme, l. c. p. 93, Tab. IV, Versuche 3, 4, 13, 14, 18.

3. Versuche nach der Methode von Buff.

Einige Versuchsreihen zur Bestimmung der Polarisation habe ich auch noch angestellt nach derselben Methode, nach welcher Buff den Werth 3,31 Daniell bei Platindrähten von 0,1 mm Dicke und 25 mm Länge erhielt.[1]) Buff schaltet in denselben Stromkreis mit der polarisirten Batterie und der Zersetzungszelle ein Galvanometer und einen so grossen Widerstand ein, dass er gegen diesen die Aenderungen des Widerstandes in der Batterie und der Zersetzungszelle vernachlässigen zu dürfen glaubt. Die Intensität im Kreise setzt er dann der Summe der in ihm wirkenden electromotorischen Kräfte proportional. Als Batterie nimmt er einmal n und ein zweites mal m hintereinander geschaltete Elemente derselben Art. Dann wäre nach seinen Annahmen zu setzen, wenn E die electromotorische Kraft der Elemente, J_n, resp. J_m die einzelnen Intensitäten und c eine Constante sind:

(13) $nE - p = cJ_n$, (14) $mE - p = cJ_m$.

Durch Division ergibt sich:

(15) $$p = E\frac{nJ_m - mJ_n}{J_m - J_n}.$$

Die Intensitäten können in willkürlichen Einheiten ausgedrückt sein; E muss anderweitig bestimmt werden. Auch bei Anwendung dieser Methode erhielt ich, wie Buff, stets grosse Werthe für die Polarisation. Bei einer meiner Versuchsreihen waren in den Stromkreis 800 S.-E. eingeschaltet. Statt mit einzelnen Elementen die electromotorische Kraft der Batterie zu variiren, variirte ich, um grössere Intensitätsdifferenzen zu erhalten, mit Gruppen von je 6 Grove'schen Bechern, und mass die Intensität successive bei Benutzung von 6, 12, 18, 24 Elementen und dann wieder abwärts. Bei nur 6 Bechern wurde unter den getroffenen Anordnungen die Ablenkung an der Bussole zu klein, um sicher bestimmbar zu sein. Die Mittelwerthe der Messungen waren, wenn $E = 6$ Grove gesetzt wird:

für die electromotorische Kraft der Batterie	$2E$	$3E$	$4E$
Intensität in Ampère	0,02340	0,03716	0,05111

1) Buff, Pogg. Ann. **130**. p. 341. 1867.

Nach Gleichung (15) ergibt sich dann:

aus den Messungen für $2E$ und $3E$: $p = 0{,}300\,E$,
„ „ „ „ $3E$ „ $4E$: $p = 0{,}336\,E$.

Durch Vergleichung jeder der 4 Gruppen von je 6 Grove'schen Bechern mit Daniell'schen Elementen nach der Compensationsmethode wurde gefunden:

Vor den Versuchen $E = 10{,}50$ bis $10{,}53$; im Mittel 10,52 Daniell.
Nach „ „ $E = 10{,}27$ bis $10{,}32$; „ „ 10,29 „
Während der Versuche also im Mittel $E = 10{,}41$ Daniell.

Mithin wird:

aus den Messungen für $2E$ und $3E$: $p = 3{,}12$ Dan.
„ „ „ „ $3E$ „ $4E$: $p = 3{,}50$ „

Es ergeben sich also auch hier grosse und mit der Intensität wachsende Werthe der Polarisation.[1]) Es ist aber vorausgesetzt, dass die etwaigen Widerstandsänderungen im Kreise gegen den gesammten Widerstand desselben von mehr als 800 S.-E. nicht in Betracht kommen. Wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, so ist das dem Widerstand proportionale c in den Gleichungen (13) und (14) nicht constant; statt seiner werde in der Gleichung (14) $c\alpha$ gesetzt. Dann ist in Gleichung (15) statt J_m zu setzen αJ_m und dieselbe wird also:

$$p = E\frac{\alpha n J_m - m J_n}{J_m - J_n}. \tag{16}$$

Sollen die so erhaltenen Werthe von p kleiner ausfallen, als die grossen nach (15) berechneten, so muss, wenn $J_m > J_n$ ist, $\alpha < 1$ genommen werden, d. h. es muss Abnahme des Widerstandes mit wachsender Intensität stattfinden, — wie bei den Versuchen nach der Ohm'schen Methode. Ist W der Widerstand des ganzen Kreises in Ohm, sind die electromotorischen Kräfte in Volt, die Intensitäten in Amp. ausgedrückt, so ist für jede Messung:

$$W = \frac{m E - p}{J_m}.$$

1) Wenn man die Versuche von Buff in derselben Weise berechnet, erhält man ebenfalls starke Zunahme der Polarisation mit steigender Stromstärke.

Berechne ich W unter der Voraussetzung, dass die Polarisation den bei Platinplatten gefundenen Maximalwerth von 2,5 Daniell = 2,8 Volt hat, so ergibt sich:

Für die Messung bei 2 E den Widerstand $W = 876$ Ohm,
„ „ „ „ 3 E „ „ 867 „
„ „ „ „ 4 E „ „ 857 „

Die Grösse der anzunehmenden Veränderlichkeit wäre von derselben Art, wie die in Tab. III für die anderen Versuche berechnete.

Das Resultat der Versuche nach der Methode von Buff ist also das gleiche, wie derjenigen Versuche, welche nach Ohm's Methode angestellt wurden, welches Resultat auf p. 78 zusammengefasst wurde.

II. Ueber die Abhängigkeit des Widerstandes einer Zersetzungszelle von der Stromintensität und über einige Erscheinungen an Platinelectroden von kleiner Oberfläche.

Die nun folgenden Ueberlegungen machen ersichtlich, dass von den Voraussetzungen der im ersten Theile angewandten Methoden diejenige nicht erfüllt ist, dass der Widerstand einer Zersetzungszelle mit Platinelectroden von sehr geringer Oberfläche unabhängig sei von der Stromintensität.

1. Erwärmung der Flüssigkeitsschichten an den Electroden.

Die naheliegendste Ursache einer Veränderlichkeit des Widerstandes einer Zersetzungszelle von der beschriebenen Art ist wohl die Erwärmung des Electrolyten durch den Strom. Diese muss ganz allgemein um so grösser sein, je grösser die Stromintensität ist; und infolge dessen muss also der Widerstand mit wachsender Intensität abnehmen. Bei Zellen mit einigermassen breiten Platinplatten ist überall die Stromdichtigkeit gering und die durchströmte Masse des Electrolyten im Verhältniss zur Stromdichtigkeit gross, sodass die Temperaturerhöhung nur eine geringe ist. Anders bei Electroden von sehr kleiner Oberfläche, wie solche in meinen Zersetzungszellen zur Anwendung kamen. In solchen Zellen muss der weitaus grösste Theil des gesammten Widerstandes seinen Sitz in den Schichten des Electrolyten haben,

welche unmittelbar die Electroden umgeben; diese Schichten werden mit grosser Stromdichtigkeit durchflossen, sie haben bei geringer Masse einen grossen Widerstand und müssen also vom Strome sehr stark erwärmt werden. Eine Rechnung für einen dem unsrigen ähnlichen Fall wird diese Verhältnisse anschaulich machen.

Nehmen wir an, dem freien Draht, welcher zur einen Electrode genommen ist, stehe als andere ein coaxialer Cylinder von gleicher Höhe mit dem Drahte gegenüber. Zwischen beiden befindet sich ein radial vom Strome durchflossener Hohlcylinder des Electrolyten. Der Widerstand eines Hohlcylinders, wenn λ die Leitungsfähigkeit seiner Substanz, a den inneren, b den äusseren Radius, h die Höhe bezeichnet, ist:

$$w = \frac{\log \text{nat} \frac{b}{a}}{2\pi h \lambda}\ ^{1}).$$

Derselbe ist also nur vom Verhältniss b/a, nicht von diesen einzeln abhängig. Die benutzten feinen Platindrähte hatten einen Radius von 0,04 mm; es hat also z. B. die Flüssigkeitsschicht von der Oberfläche der Drähte bis zu einem Radius von 0,4 mm denselben Widerstand, wie die folgende Schicht von dem inneren Radius 0,4 mm bis zum äusseren Radius 4 mm.

Wenn λ die auf Quecksilber bezogene Leitungsfähigkeit ist, und h in Millimetern ausgedrückt wird, so ist der Widerstand des Hohlcylinders in S.-E. gleich dem obigen w dividirt durch 1000[2]). Setze ich h, die Länge des Drahtes, $= 10$ mm; die Leitungsfähigkeit $\lambda = 0{,}0_4 5$ für etwa 50pro-

1) Wied. Electr. 1. p. 369. F. Kohlrausch, Leitfaden, 1884. p. 203.

2) Man erhält diese Beziehung ans dem Ausdruck für den Widerstand eines unendlich dünnen Hohlcylinders, für welchen $b - a = da$ ist. Dieser Widerstand ist gleich dem Widerstand eines in der Richtung von da durchflossenen Parallelepipedon von den Kanten da, $2\pi a$, h, also gleich $da/2\pi h\lambda a$. Selbstverständlich müssen da und a in derselben, übrigens willkürlichen Einheit ausgedrückt sein. In dem Parallelepipedon, durch welches die S.-E. definirt ist, ist die Länge (entsprechend da) 1000 mm, die Höhe (entsprechend h) gleich der Breite (entsprechend $2\pi a$) gleich 1 mm. Daraus ergibt sich das obige Zahlenverhältniss.

centige Schwefelsäure, so wird der Widerstand des Hohlcylinders $= (1/\pi)$ log nat b/a S.-E. Benutze ferner die folgenden Daten: 1 S.-E. = 0,944 Ohm; 1 Ampère entwickelt in 1 Ohm in einer Secunde 0,24 Gramm-Calorien; 50procentige Schwefelsäure hat das specifische Gewicht 1,4 und die specifische Wärme 0,59 [1]); dann ergibt sich die gleichmässig vertheilt gedachte Temperaturerhöhung eines von 1 Ampère radial durchflossenen Hohlcylinders in einer Secunde in Centigrad zu:

$$2{,}78\,\frac{\text{log nat}\,\frac{b}{a}}{b^2 - a^2},$$

wo b und a in Millimeter auszudrücken sind, und von jeder Fortführung der Wärme abgesehen wird. Daraus würde sich z. B. die mittlere Temperaturerhöhung einer Flüssigkeitsschicht von der Electrode ($a = 0{,}04$ mm) bis $b = 1$ mm zu 9° in der Secunde berechnen. Die Temperaturerhöhung in einer unendlich dünnen cylindrischen Schicht vom Radius b ergibt sich, wenn ich $a = b$ setze, zu:

$$\frac{1{,}39}{b^2},$$

woraus für $b = 1$ mm die Temperaturerhöhung in einer Secunde $= 1{,}4°$; für die der Electrode unmittelbar anliegende Schicht ($b = 0{,}04$ mm) aber zu 870° berechnet wird, oder da der Siedepunkt 50procentiger Schwefelsäure 124° ist, würde in etwa $^1/_7$ Secunde die der Electrode unmittelbar anliegende Schicht bis zum Siedepunkt erhitzt sein. Wenn nun auch bei dieser Berechnung vor allem die lebhafte Flüssigkeitsbewegung infolge der Gasentwickelung unberücksichtigt bleibt, wird man doch eine starke Erhitzung der unmittelbar an der Electrode befindlichen Schichten erwarten können, und dies wird durch eine eigenthümliche Erscheinung in drastischer Form bestätigt.

Durch einen Zufall machte ich bei meinen Versuchen zur Bestimmung der Polarisation bei den feinen Drähten und den stärksten Stromintensitäten, wie sie im ersten Theile dieser Arbeit beschrieben sind, die Beobachtung, dass an den Electroden eine Erscheinung auftreten kann, welche sich

1) Landolt und Börnstein, physik. chem. Tabellen, p. 185. 1883.

unzweifelhaft als eine besondere Form des Leidenfrost'schen Phänomens herausstellte. Später fand ich dann, dass auch schon andere früher ähnliches beobachtet haben.[1])

Das wesentliche der äusseren Erscheinung ist eine Dampfhülle, welche die Electrode umgibt, und welche um so leichter auftritt, je grösser die Stromdichtigkeit ist. Mit ihrem Auftreten verbunden ist eine bedeutende Verminderung der Stromintensität. Ich habe einige Formen der Erscheinung gefunden, welche besonders instructiv und für ihre Erklärung bezeichnend sind und welche ich an anderem Orte beschreiben werde.

Die Versuche beweisen, dass es sich um eine besondere Form des Leidenfrost'schen Phänomen oder „sphäroïdalen Zustandes" handelt. Während aber bei diesem in seiner gewöhnlichen Form die Erhitzung der Unterlage des Tropfens das erste ist und die Flüssigkeit von ihrer Unterlage her erwärmt wird, geschieht bei der Erscheinungsform an Electroden die Wärmeentwickelung in der Grenzschicht der Flüssigkeit selbst, indem diese durch den Strom bis zur Siedetemperatur erhitzt wird. Für unseren Zweck ist gerade dies von Wichtigkeit, dass das Auftreten eines dem Leidenfrost'schen analogen Phänomens den experimentellen Beweis liefert, dass die Temperatur des Electrolyten an Electroden von sehr kleiner Oberfläche bis zum Siedepunkt steigen kann. Für die Anordnung der beiden Electroden in den Schenkeln eines U-Rohres, wie sie bei den im ersten Theil beschriebenen Versuchen getroffen war (siehe Fig. 1) wird nun noch in höherem Maasse, als bei dem auf p. 82 berechneten Falle eines radial durchströmten Hohlcylinders der grösste Theil des ganzen Widerstandes seinen Sitz in denjenigen Schichten haben, welche der Electrode unmittelbar anliegen; denn die Stromdichtigkeit wird nicht für die ganze Oberfläche des Drahtes dieselbe sein, sondern an der nach unten gekehrten Spitze des Drahtes, welche der anderen Electrode am nächsten liegt, wird die Stromdichtigkeit den weitaus grössten Werth haben; an den beiden Spitzen des Drahtes wird daher auch

1) Colley, Journ. de phys. **9**. p. 155. 1880. Sluginoff, Karl's Repert. **18**. p. 333. 1882; Beibl. **7**. p. 52. 1883; Wied. Electr. **4**. p. 803.

der Widerstand seinen Hauptsitz haben und die Erwärmung am stärksten sein. Wenn nun auch bei den Versuchen in Theil I bei den stärksten Intensitäten das Leidenfrost'sche Phänomen an den Electroden noch nicht eingetreten war, so war es doch, wie ich mich überzeugte, nahe daran, und wir werden nicht viel zu hoch greifen mit der Annahme, dass die Flüssigkeitsschichten unmittelbar an der Electrode Siedetemperatur gehabt haben. Ebenso werden wir keinen grossen Fehler begehen, wenn wir annehmen, dass bei den geringsten Intensitäten (ca. 0,01 Ampère, Tabelle I) die Erwärmung so gering und die Wegnahme der Wärme durch das Eis, welches die Zelle umgab, hinreichend schnell gewesen sei, dass die Temperatur der Flüssigkeitsschichten an den Electroden gleich 0° genommen werden kann. Nun nimmt die Leitungsfähigkeit 50procentiger Schwefelsäure für 1° Temperaturerhöhung um 1,93 Proc. zu[1]); der Siedepunkt derselben ist 124°; ihre Leitungsfähigkeit steigt daher von 0° bis zu ihrem Siedepunkt auf das 3,4fache. Da der Widerstand der Zersetzungszelle seinen Hauptsitz an den Electroden hat, wird man daher annehmen können, dass derselbe infolge der Erwärmung von den kleinsten bis zu den grössten Intensitäten sich auf ungefähr ein Drittel vermindert. Die Abnahme des Widerstandes mit steigender Intensität, welche unter der Annahme des Werthes 2,5 Daniell für die Polarisation aus den Versuchen des ersten Theiles folgen würde, war aber noch erheblich stärker (siehe Tabelle III) sodass dieselbe nicht lediglich durch die Erhitzung der Flüssigkeitsschichten an den Electroden erklärt werden könnte.

2. Erschwerte Gasentwickelung bei niederen Intensitäten.

Eine andere Ursache, welche bei geringen Intensitäten hauptsächlich sich geltend machen, und den Widerstand der Zelle bei denselben ganz erheblich vermehren muss, ist der Umstand, dass bei schwacher Stromstärke die Gasentwickelung gar nicht an dem ganzen Draht, mag er als Kathode oder Anode dienen, stattfindet, sondern nur an einzelnen Stellen, bei den allerschwächsten Intensitäten nur an einem Punkte derselben, während bei zunehmenden Werthen der

1) F. Kohlrausch, in Landolt-Börnstein Tabellen p. 234. 1883.

Intensität immer grössere Theile der Electrode an der Entwickelung theilnehmen. Dass hierdurch der Widerstand der Zelle bei kleinen Intensitäten ganz bedeutend vermehrt sein muss, liegt auf der Hand; ferner muss das Hinzutreten neuer Stellen, an welchen Gasentwickelung stattfindet, bei den geringen Intensitäten, bei welchen überhaupt nur an einem oder wenigen Punkten des Drahtes Gas entwickelt wird, auf den Widerstand einen stärkeren Einfluss haben, als bei grösseren Intensitäten, wo schon der grösste Theil der Electrodenfläche in Thätigkeit ist; die durch den jetzt besprochenen Umstand hervorgerufene Abnahme des Widerstandes mit steigender Intensität muss daher bei kleiner Intensität schneller sein als bei grosser; ganz wie sich aus den Versuchen des ersten Theiles (siehe Tabelle III) unter den damals gemachten Annahmen ergeben würde. Das beschriebene Verhalten der Gasentwickelung ist schon von Hrn. H. v. Helmholtz beobachtet worden[1]); es beruht auf einem Widerstande gegen die Blasenbildung analog dem Siedeverzuge. In ganz auffälliger Weise trat übrigens die Erscheinung bei der unter 0^0 abgekühlten Säure, sowie auch bei concentrirterer Säure stärker hervor, als bei verdünnterer Säure und solcher von Zimmertemperatur.

Nur um einer Verwechselung mit dem Leidenfrost'schen Phänomen und der Erschwerung der Blasenbildung bei geringen Intensitäten vorzubeugen, erwähne ich kurz eine andere eigenthümliche Erscheinung, welche auch schon von Hrn. Bartoli[2]) beobachtet worden ist, mit der Abnahme des Widerstandes bei steigender Intensität aber nichts zu thun hat. Das Phänomen tritt nur auf an Anoden von kleiner Oberfläche, nicht an Kathoden, und bei Schwefelsäure nur, wenn dieselbe mehr als etwa 50 Proc. Gehalt hat. Die Oberfläche der Anode bedeckt sich bei der Erscheinung mit fest haftenden Sauerstoffbläschen und die vorher starke Intensität wird ganz ausserordentlich klein. Ich glaube, dass diese Erscheinung durch die grosse Zähigkeit einer sehr concentrirten Schicht von Schwefelsäure veranlasst ist, welche sich infolge

1) H. v. Helmholtz, Berl. Sitzungsber. 1883. p. 663; 1887. p. 752; siehe auch Svanberg, Pogg. Ann. **73.** p. 304. 1848.

2) Bartoli, Beibl. **4.** p. 140. 1880; Wied. Electr. **2.** p. 678.

der Wanderung des Anions um die Anode bildet. Darin bestärkt mich besonders die Beobachtung von Bartoli, dass der Versuch auch mit Glycerin, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, gelingt, da ja auch Glycerin sehr zäh ist. Bei feinen Anoden von mehreren Centimetern Länge in ca. 70procentiger Schwefelsäure habe ich die Erscheinung auch in der Form beobachtet, dass ein Theil der Electrode mit den fest haftenden Bläschen bedeckt war, während an dem übrigen Theile lebhafte Gasentwickelung stattfand. Es scheint mir, dass die von Hrn. Fromme beschriebenen eigenthümlichen Erscheinungen[1]) mit den soeben besprochenen identisch sind.

3. Uebergangswiderstand infolge der Diffusion der Gase.

Noch ein Umstand ist zu erwähnen, welcher mit beitragen kann, zur Abnahme des Widerstandes einer Zersetzungszelle mit zunehmender Intensität. Derselbe beruht auf der Diffusion der electrolytisch entwickelten Gase in der Flüssigkeit, und auf seine Bedeutung für die Arbeitsleistungen bei der Electrolyse hat Hr. von Helmholtz[2]) aufmerksam gemacht. Wenn Gasentwickelung stattfindet, sind die Flüssigkeitsschichten unmittelbar an den Electroden mit dem betreffenden Gas gesättigt; die entfernteren sind es nicht nothwendig; die Gase werden aus jenen Schichten in diese herüberdiffundiren. Wenn aufgelöstes Gas aus einem gesättigteren Theile der Flüssigkeit übergeht in einen weniger gesättigten Theil, so verschwindet freie Energie.

Das ihr entsprechende „Arbeitsäquivalent kann nur in Wärme verwandelt werden, da keine andere Form freier Energie dafür wieder auftritt. In der Wärmeentwickelung durch den Strom, die in den electrolytischen Leitern der Reibung der electrolytisch fortgeführten Jonen entspricht, wird also in denselben Flüssigkeiten auch noch eine Wärmeentwickelung durch die Diffusion der aufgelösten, electrisch neutralen Bestandtheile kommen müssen, die den gleichartigen Jonen entgegengesetzt wandern. Wenn man jeden Process, der einen Theil der Energie der strömenden Electrici-

1) Fromme, l. c. p. 95.

2) H. von Helmholtz, Sitzungsber. der Berl. Acad. 1883. p. 664; Wied. Electr. IV. p. 1305.

tät in Wärme verwandelt, als Widerstand bezeichnen will, so wäre in der That hiermit ein Vorgang gegeben, den man als Uebergangswiderstand der Zelle bezeichnen könnte."

Die Arbeit, welche der Diffusion entspricht, muss gegenüber den anderen Arbeitsleistungen in der Zersetzungszelle um so mehr in Betracht kommen, je kleiner die letzteren sind, d. h. je geringer die Stromstärke ist. Jener „Uebergangswiderstand" müsste daher als ein mit wachsender Intensität abnehmender Widerstand erscheinen. Ueber die Grösse der Abnahme würde man nur unter ganz speciellen Voraussetzungen etwas angeben können.

Die Erwärmung des Electrolyten, die erschwerte Blasenbildung bei geringen Intensitäten und der der Diffusion entsprechende „Uebergangswiderstand" bewirken nothwendig eine Abnahme des Widerstandes der Zelle mit wachsender Intensität. Durch die Erwärmung allein könnte, wie ich berechnet hatte, unter den Bedingungen der im ersten Theil beschriebenen Versuche der Widerstand bei kleinen Intensitäten etwa der dreifache von demjenigen bei grossen Intensitäten sein. Der Einfluss der bei kleinen Intensitäten erschwerten und nur an einzelnen Punkten der Drahtelectroden stattfindenden Gasentwickelung allein genommen kann aber sicherlich eine noch weit grössere Vermehrung des Widerstandes gegenüber grossen Intensitäten als um das dreifache zur Folge haben. Die Grösse des Einflusses der Diffusion lässt sich nicht angeben.

Die im ersten Theile beschriebenen Versuche verlangten nun, unter der vorläufig willkürlichen Annahme einer Polarisation von 2,5 Daniell, für eine Intensität von 0,01 Ampère einen etwa achtmal grösseren Widerstand, als für eine Intensität von etwa 0,75 Amp. (Tab. III). Eine Veränderlichkeit von dieser Grösse würde also nach den in diesem zweiten Theile gemachten Auseinandersetzungen ganz verständlich und eine starke Abnahme des Widerstandes mit wachsender Intensität überhaupt für unsere Zelle als unbedingt nothwendig erscheinen.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

VI. *Brechungsexponenten normaler Salzlösungen; von C. Bender.*

In einer früheren Abhandlung [1]) habe ich gezeigt, dass die Dichte einer normalen Salzlösung, welche in einem Liter der wässerigen Lösung (bei 15° C.) eine bestimmte einfache Anzahl Grammmolecüle enthält, sich mit Hülfe bestimmter Module jederzeit berechnen lässt, mag die Lösung verdünnt oder concentrirt sein. Es ist dieses die Verallgemeinerung eines von C. A. Valson [2]) für verdünnte Lösungen aufgestellten Dichtegesetzes.

Einer gleichen Erweiterung ist das von demselben Verfasser [3]) für das Lichtbrechungsvermögen normaler verdünnter Salzlösungen aufgestellte Gesetz fähig. Dieses Gesetz erstreckt sich selbstverständlich auch auf den Brechungsexponenten, welcher um die Zahl 1 grösser ist.

Zur Bestimmung des Brechungsexponenten diente mir ein von Schmidt und Haensch in Berlin angefertigtes Spectrometer (grosses Modell), welches Ablesungen von 10″ und Schätzungen von 5″ gestattete. Das verwendete Hohlprisma war ein von Hartmann und Braun in Bockenheim bezogenes Steinheil'sches Prisma mit dem brechenden Winkel 59° 59′ 2,5″. Der Brechungsexponent wurde aus dem Minimum der Ablenkung berechnet. Die Temperatur des nach Norden gelegenen geräumigen Beobachtungszimmers änderte sich während der Dauer eines Versuches so wenig, dass man sie als constant ansehen konnte. Das Thermometer war neben dem Prisma angebracht und beide waren durch Schirme, sowohl vor der Wärmestrahlung des Beobachters, als der unentbehrlichen Flammen geschützt. Unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen erscheinen die nachfolgenden Beobachtungen bis zur dritten Decimale

1) C. Bender, Wied. Ann. 20. p. 560 1883.
2) Valson, Jahresber. f. Chem. 1871. p. 58.
3) Valson, Jahresber. f. Chem. 1873. p. 135.

absolut genau und in der vierten Decimale mit einem minimalen Fehler ± 1 behaftet.

Die Salzlösungen wurden, wo dieses möglich war, durch Auflösen des abgewogenen trockenen Salzes in der nöthigen Menge Wasser hergestellt. Wenn sich das Salz trocken nicht abwägen liess, wurde eine concentrirte Lösung auf ihren Salzgehalt analytisch untersucht, und hierauf diese Normallösung verdünnt. Mit wenigen Ausnahmen wurden nur Normallösungen dem Versuch unterworfen, um den Ueberblick über die Beobachtungsresultate zu erleichtern und einer immerhin zweifelhaften Interpolation zu entbehren. Sämmtliche verdünnte Lösungen wurden unmittelbar vor der Untersuchung durch rasches Kochen in einem Kolben mit langem dünnem Halse von Luft befreit. Die meisten Lösungen konnten übrigens schon durch ihre Darstellungsweise nur wenig lufthaltig sein. Die concentrirten Lösungen sind dagegen direct untersucht worden, da ihr Luftgehalt nur ein minimaler war. Vergleichende Versuche haben mir überhaupt gezeigt, dass die Differenz zwischen dem Brechungsexponenten einer lufthaltigen und einer luftfreien Lösung in die Fehlergrenzen des Versuchs fällt.

Die Brechungsexponenten habe ich für die Wasserstofflinien und für die Natriumlinie bestimmt. Die nachfolgenden Versuchsresultate enthalten unmittelbar neben den Brechungsexponenten die entsprechenden Versuchstemperaturen. Die Brechungsexponenten beziehen sich auf Luft von gleicher Temperatur.

Chlorkaliumlösungen (KCl = 74,58).

(μ Grammmolecüle in 1000 ccm bei 15° C.)

μ	H_α	Na-Linie	H_β	H_γ
0,0	1,33100 (20,0° C.)	1,33297 (18,8°)	1,33703 (20,2°)	1,34021 (20,3°)
0,5	1,33644 (16,0)	1,33803 (18,0)	1,34245 (15,8)	1,34570 (16,9)
1,0	1,34079 (18 5)	1,34281 (17,8)	1,34709 (18,6)	1,35049 (18,0)
1,5	1,34551 (16,5)	1,34734 (17,2)	1,35191 (17,3)	1,35547 (17,1)
2,0	1,34990 (17,5)	1,35193 (17,1)	1,35650 (17,7)	1,36000 (17,6)
2,5	1,35422 (18,5)	1,35581 (20,6)	1,36087 (17,2)	1,36469 (18,7)
3,0	1,35794 (20,3)	1,36000 (19,8)	1,36478 (20,1)	1,36861 (19,8)
3,5	1,36134 (21,3)	1,36339 (20,9)	1,36829 (21,0)	1,37209 (20,8)

Chlornatriumlösungen (NaCl = 58,5).

μ	H_α	Na-Linie	H_β	H_γ
0,5	1,33594 (20,7° C.)	1,33776 (21,0°)	1,34203 (21,0°)	1,34530 (20,9°)
1,0	1,34085 (19,6)	1,34270 (20,3)	1,34715 (19,9)	1,35051 (20,0)
1,5	1,34561 (18,1)	1,34756 (18,9)	1,35209 (18,5)	1,35553 (18,8)
2,0	1,35024 (17,6)	1,35219 (17,6)	1,35690 (17,9)	1,36031 (18,0)
2,5	1,35472 (17,9)	1,35663 (18,6)	1,36150 (18,2)	1,36487 (18,1)
3,0	1,35874 (18,0)	1,36100 (18,1)	1,36588 (18,1)	1,36941 (18,6)
3,5	1,36294 (18,9)	1,36504 (18,1)	1,37022 (18,4)	1,37407 (17,8)
4,0	1,36691 (18,4)	1,36916 (17,8)	1,37429 (17,8)	1,37819 (18,2)
4,5	1,37116 (18,3)	1,37329 (17,3)	1,37852 (18,0)	1,38265 (17,6)

Bromkaliumlösungen (KBr = 118,84).

1	1,34428 (20,3° C.)	1,34628 (20,9°)	1,35093 (20,8°)	1,35458 (20,9°)
2	1,35688 (20,5)	1,35907 (20,9)	1,36413 (20,6)	1,26823 (20,6)
3	1,36917 (20,9)	1,37156 (20,9)	1,37697 (21,1)	1,38138 (21,1)

Bromnatriumlösungen (NaBr = 102,76).

1	1,34440 (21,3° C.)	1,34635 (21,3°)	1,35103 (21,3°)	1,35468 (21,2°)
2	1,35740 (20,6)	1,35933 (21,3)	1,36448 (28,8)	1,36868 (20,9)
3	1,36984 (20,8)	1,37205 (21,5)	1,37771 (21,0)	1,38210 (21,4)
4	1,38186 (20,9)	1,38434 (21,8)	1,39067 (21,3)	1,39527 (21,3)

Jodkaliumlösungen (KJ = 165,62).

1	1,35164 (20,4° C.)	1,35372 (21,2°)	1,35896 (21,0°)	1,36304 (21,1°)
2	1,37156 (21,3)	1,37416 (22,0)	1,38058 (21,7)	1,38570 (21,6)
3	1,39115 (20,5)	1,39419 (20,9)	1,40171 (20,8)	1,40744 (20,7)
4	1,41057 (20,6)	1,41403 (21,1)	1,42240 (20,9)	1,42931 (21,0)
5	1,42973 (20,6)	1,43360 (21,5)	1,44289 (21,1)	1,45079 (21,2)

Jodnatriumlösungen (NaJ = 149,54).

1	1,35182 (19,6° C.)	1,35390 (20,2°)	1,35925 (19,5°)	1,36326 (20,0°)
2	1,37204 (19,9)	1,37452 (19,1)	1,38082 (20,0)	1,38593 (20,0)
3	1,39196 (19,6)	1,39484 (20,0)	1,40242 (19,2)	1,40836 (19,6)
4	1,41184 (19,8)	1,41501 (21,1)	1,42358 (20,0)	1,43062 (20,0)
5,3865	1,43848 (20,6)	1,44243 (21,4)	1,45229 (20,9)	1,46063 (21,0)

Um die Gesetzmässigkeit der erlangten Zahlenangaben klar zu legen, wollen wir solche auf eine und dieselbe Temperatur reduciren. Hierfür eignet sich 18° C. als eine mittlere Temperatur sehr gut, da die Schwankungen der Zimmertemperatur während der Sommer- und Herbstmonate nur wenige Grade oberhalb oder unterhalb in einem nach Norden gelegenen Zimmer betragen.

Die Temperaturfunction für die Brechungsexponenten der Lösungen wäre hierzu für jede einzelne Lösung festzustellen gewesen. Da jedoch meine ganze Versuchsanordnung nur schwierig diesem Factor Rechnung tragen kann, so habe

ich mich an das wenige angeschlossen, was die Literatur über diesen Gegenstand bietet. Nach den Untersuchungen von Fouqué[1]) schwankt innerhalb sehr verschiedener Concentrationsgrenzen die Temperaturfunction der Brechungsexponenten der Chlorkaliumlösungen für die *D*-Linie des Spectrums zwischen 10° und 95°, für jeden Grad zwischen den Werthen $0,0_3 16$ und $0,0_3 19$ und für Jodkaliumlösungen zwischen den Werthen $0,0_3 15$ und $0,0_3 18$ Aus den sämmtlichen Angaben berechnet sich der Mittelwerth $0,0_3 16$, welchen ich zur Correction verwendete, und zwar in Ermangelung weiterer Untersuchungen für alle hier in Frage kommenden Lösungen und Lichtquellen.

Sämmtliche Correctionen unterlagen daher der Voraussetzung, dass für jeden Grad Celsius Temperaturerhöhung der Brechungsexponent um 1,6 der vierten Decimale abnimmt.

Grössere Fehler, welche die Grenzen der Versuchsfehler weit überschreiten, konnten hierbei nicht auftreten, da die Versuchstemperaturen sich nicht sehr weit von 18° C. in positivem und negativem Sinne entfernen. Wählt man selbst den Temperaturcoëfficienten für Wasser, wie er von Wüllner innerhalb der Temperaturgrenzen 12° und 30° für die Wasserstofflinien und von Rühlmann innerhalb der Temperaturgrenzen 0° und 92° für die Natriumlinie aufgestellt wurde, so reichen auch diese Correcturen noch ganz gut aus, die interessanten Gesetzmässigkeiten, welche die Brechungsexponenten der Salzlösungen zeigen, zu erkennen.

1) Zunächst bemerken wir, dass die verdünnteren Chlornatrium- und Chlorkaliumlösungen fast identische Werthe ergeben, doch liegen die Brechungsexponenten der ersteren Lösungen durchweg (und namentlich bei den concentrirteren Lösungen) höher. Gleiches lässt sich von den Bromnatrium- und Bromkalium-, sowie von den Jodnatrium- und Jodkaliumlösungen sagen, doch treten bei diesen etwas grössere Differenzen auf. Durchweg aber sind die Natriumlösungen mit dem grösseren Brechungsexponent behaftet.

---

1) Fouqué, Compt. rend. 64. p. 121. 1867; Jahresber. f. Chem. p. 96. 1867.

2) Trägt man die Concentrationen als Abscissen, die zugehörigen Brechungsexponenten als Ordinaten auf, so zeigen die betreffenden Curven eine sehr geringe Concavität nach der Abscissenaxe zu.

3) Bildet man die Unterschiede der Salzlösungen gleicher Concentration (unter Concentration immer die Anzahl Grammmolecüle in 1 l der Lösung bei 15° C. verstanden) bei gleichem Metallradical und verschiedenem Haloïd, also diejenigen der Chlorkalium- und Bromkalium- oder der Chlorkalium- und Jodkaliumlösungen einerseits und der entsprechenden Natriumlösungen andererseits, so findet man, dass die Differenzen mit der Concentration zunehmen und dass diese Differenzen bei den Kaliumverbindungen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen übereinstimmen mit denjenigen, welche man aus den Natriumverbindungen erhält.

In den nachfolgenden Tabellen ist unter Δ die Differenz der Brechungsexponenten der oben bezeichneten Lösungen gebildet und unter $\Delta : \mu$ der Quotient aus dieser Differenz und der Concentration.

Chlorkalium- und Bromkaliumlösungen.

μ	KCl	H_α	KBr	Δ	$\Delta:\mu$	KCl	Na L.	KBr	Δ	$\Delta:\mu$
1,0	1,34087		1,34465	378	378	1,34278		1,34674	396	396
2,0	1,34982		1,35728	746	373	1,35179		1,35953	774	387
3,0	1,35831		1,36963	1132	377	1,36029		1,37202	1173	391
				Mittelw.	376,1				Mittelw.	391,3
		H_β					H_γ			
1,0	1,34719		1,35138	419	419	1,35049		1,35504	455	455
2,0	1,35645		1,36455	810	405	1,35994		1,36865	871	436
3,0	1,36512		1,37747	1235	412	1,36890		1,38188	1298	433
				Mittelw.	412,0				Mittelw.	441,0

Chlornatrium- und Bromnatriumlösungen.

	NaCl	H_α	NaBr			NaCl	Na-L.	NaBr		
1,0	1,34111		1,34493	382	382	1,34307		1,34688	381	381?
2,0	1,35018		1,35782	764	382	1,35213		1,35986	773	387
3,0	1,35874		1,37029	1155	385	1,36102		1,37261	1159	386
4,0	1,36697		1,38232	1535	385	1,36913		1,38493	1580	395
				Mittelw.	383,4				Mittelw.	387,2
		H_β					H_γ			
1,0	1,34745		1,35156	411	411	1,35083		1,35519	436	436
2,0	1,35688		1,36493	805	403	1,36031		1,36914	883	442
3,0	1,36590		1,37819	1229	410	1,36951		1,38264	1313	438
4,0	1,37426		1,39120	1694	423	1,37822		1,39580	1758	439
				Mittelw.	411,6				Mittelw.	438,7

Chlorkalium- und Jodkaliumlösungen.

	KCl	H_α	KJ	Δ	$\Delta:\mu$	KCl	Na-L.	KJ	Δ	$\Delta:\mu$
1,0	1,34087		1,35202	1115	1115	1,34278		1,35423	1146	1146
2,0	1,34982		1,37209	2227	1114	1,35179		1,37480	2301	1150
3,0	1,35831		1,39150	3319	1106	1,36029		1,39465	3436	1145
				Mittelw.	1111,6				Mittelw.	1147,3
		H_β					H_γ			
1,0	1,34719		1,35944	1225	1225	1,35049		1,36354	1304	1304
2,0	1,35645		1,38117	2472	1236	1,35994		1,38628	2634	1317
3,0	1,36512		1,40216	3704	1235	1,36890		1,40787	3897	1299
				Mittelw.	1231,9				Mittelw.	1306,7

Chlornatrium- und Jodnatriumlösungen.

	NaCl	H_α	NaJ			NaCl	Na-L.	NaJ		
1,0	1,34111		1,35208	1097	1097	1,34307		1,35425	1118	1118
2,0	1,35018		1,37234	2216	1108	1,35213		1,37470	2257	1129
3,0	1,35874		1,39222	3348	1116	1,36102		1,39516	3414	1138
4,0	1,36697		1,41213	4516	1129	1,36913		1,41551	4638	1159
				Mittelw.	1112,5				Mittelw.	1136
		H_β					H_γ			
1,0	1,34745		1,35949	1204	1204	1,35083		1,36358	1275	1275
2,0	1,35683		1,38114	2426	1213	1,36031		1,38625	2594	1297
3,0	1,36590		1,40261	3671	1224	1,36951		1,40862	3914	1304
4,0	1,37426		1,42390	4964	1216	1,37822		1,43094	5272	1318
				Mittelw.	1214,2				Mittelw.	1298,4

Rundet man die vorstehenden Mittelwerthe bis zur vierten Decimale ab, für welche ein Fehler von ± 1 zulässig erscheint, so sind die Werthe $\Delta:\mu$ für jedes Haloïd dieselben, mag er aus den Kalium- oder Natriumverbindungen des Haloïds abgeleitet sein. Da jedoch die Kalium- und Natriumverbindungen mit demselben Haloïd so nahezu gleiche Brechungsexponenten zeigen, so könnte man versucht sein, die erwähnte Regelmässigkeit von $\Delta:\mu$ für eine zufällige zu halten. Ich habe daher noch Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodkadmium in dieser Richtung untersucht.

Chlorkadmiumlösungen $\frac{1}{2}(CdCl_2) = 91{,}35$.

μ	H_α	Na-Linie	H_β	H_γ
3	1,36940 (18,9° C)	—	1,37670 (18,9°)	1,38086 (19,0°)
4	1,38117 (20,1°)	1,38333 (20,9°)	1,38898 (20,1°)	1,39312 (20,5°)
5	1,39299 (19,9°)	—	1,40129 (20,1°)	1,40586 (20,3°)

Bromkadmiumlösungen $\frac{1}{2}(CdBr_2) = 134{,}61$.

4	1,39574 (19,7° C)	1,39835 (20,2°)	1,40484 (19,9°)	1,40996 (20,0°)

Jodkadmiumlösungen $\frac{1}{2}(CdJ_2) = 182{,}39$.

3,2083	1,40708 (19,8° C)	—	1,41866 (19,9°)	1,42563 (19,9°)
3,7431	1,41990 (19,4°)	—	1,43277 (19,6°)	1,44033 (19,7°)

Führt man die gleichen Temperaturcorrectionen wie bei den übrigen Salzlösungen aus, so ergibt sich bei nachfolgender Zusammenstellung:

Chlorkadmium- und Bromkadmiumlösungen.

μ	$\frac{1}{2}(CdCl_2)$		$\frac{1}{2}(CdBr_2)$	Δ	$\Delta:\mu$
4,0	1,38151	H_α	1,39601	1450	362,5
		Na-Linie			
	1,38379		1,39870	1491	372,8
		H_β			
	1,38932		1,40514	1582	395,5
		H_γ			
	1,39352		1,41028	1676	419,0

Chlorkadmium- und Jodkadmiumlösungen.

		H_α	$\frac{1}{2}(CdJ_2)$		
3,5	1,37553		1,41432	3879	1108,3 (lineare Interpolat.)
		H_β			
	1,38308		1,42663	4355	1244,3
		H_γ			
	1,38727		1,43393	4666	1333,1.

Rundet man auch hier die Werthe für $\Delta:\mu$ bis zur vierten Decimale ab, so gelangt man zur nachfolgenden Uebersicht:

$\Delta:\mu$*	H_α	Na-L.	H_β	H_γ	(* in Zehntausendel Einheiten)
Brom	38	39	41	44	aus Kaliumverb. (Mittelw.)
„	38	39	41	44	„ Natriumverb. (Mittelw.)
„	36	37	40	42	„ Kadmiumverb. (Einzelbeob.)
Mittelw.	37	38	41	43	
Jod	111	115	123	131	„ Kaliumverb. (Mittelw.)
„	111	114	121	130	„ Natriumverb. (Mittelw.)
„	111	—	124	133	„ Kadmiumverb. (Einzelbeob.)
Mittelw.	111	114	123	131	

Berücksichtigt man, dass die aus dem Kadmiumverbindungen ermittelten Werthe nicht Mittelwerthe, sondern Einzelwerthe und für die Jodkadmiumverbindungen interpolirte Werthe sind, so ist innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen die Uebereinstimmung der zusammengehörigen Werthe von $\Delta:\mu$ in der That eine grosse.

Vorstehende Untersuchungen deuten also mit Sicherheit darauf hin, dass auch bezüglich des Brechungsexponenten der Salzlösungen die einzelnen Elemente mit bestimmten constanten Werthen in den verschiedenen Salzlösungen sich vorfinden. Die unter $\Delta:\mu$ berechneten Werthe haben dem-

gemäss die Bedeutung von Modulen. Geht man von den Brechungsexponenten der Chlorkaliumlösungen aus, so ist der Werth dieser Module, soweit sie sich aus obigen Untersuchungen berechnen lassen:

Module der einzelnen Elemente für $t = 18^0$ C.
(in Zehntausendel Einheiten)

	H_α	Na-L.	H_β	H_γ	
K	0	0	0	0	
Na	2	2	2	2	
½ Cd	38	—	40	41	(aus Chlor-, Brom- u. Jodverb.)
Cl	0	0	0	0	
Br	37	38	41	43	
J	111	114	123	131	

Bezeichnet man mit $n_{\mu\,(KCl)}$ den Brechungsexponenten einer Chlorkaliumlösung von der Concentration (Molecülzahl) μ und und bedeutet m_b den Modul des Metalls, m_s den Modul des Metalloïds (Säureradicals), so findet man den Brechungsexponenten $n_{\mu(bs)}$ einer beliebigen andern Lösung von der Concentration μ durch die Formel:

$$n_{\mu\,bs)} = n_{\mu(KCl)} + \mu \cdot (m_b + m_s),$$

welche derjenigen analog ist, welche ich für die Dichte der Salzlösungen gefunden hatte.

Von den nach dieser Formel berechneten Brechungsexponenten kann man vorläufig noch keine grosse Uebereinstimmung mit den gefundenen Werthen erwarten, da die genauen Werthe der Module nur aus einer grossen Reihe von Salzlösungen abgeleitet werden können.

Aus diesem Grunde sind auch die für Kadmium gefundenen Modularwerthe noch ziemlich unsicher. Ich will jedoch an einem Beispiel zeigen, in wie weit man schon jetzt obigen Zahlen Vertrauen schenken kann. Es berechnet sich der Brechungsexponent des $\frac{1}{2}(CdJ_2)\mu = 3.5$ wie folgt:

H_α	H_β	H_γ
1,4140 ber.	1,4258 ber.	1,4327 ber.
1,4143 gef.	1,4266 gef.	1,4339 gef.

In einer weiteren Abhandlung werde ich die Modularwerthe anderer Elemente mittheilen und die obigen Modularwerthe definitiv feststellen.

Speyer, im October 1889.

VII. *Ueber die scheinbare Polarität des Lichtes bei den Talbot'schen Linien; von B. Walter.*

Die zuerst von Brewster gemachte Beobachtung, dass die Talbot'schen Linien im Spectrum nur dann erscheinen, wenn man das Glasplättchen von der violetten Seite her vor das Auge schiebt, erschien diesem Forscher so unerklärlich, dass er „keinen Anstand nahm, dieselbe als Anzeige einer neuen Polarität des Lichtes zu betrachten, welche die homogenen Strahlen erlangen, wenn sie durch ein Prisma oder Gitter getrennt werden.“ [1]) Airy hat dann in zwei aufeinander folgenden Abhandlungen [2]) eine sehr umfangreiche Theorie dieser Erscheinungen gegeben, die allerdings das richtige Erklärungsprincip enthält, welche aber gerade in ihrer Anwendung auf die oben erwähnte scheinbare Polarität noch so wenig zu völliger Klarheit durchgearbeitet ist, dass sie sogar ihren Begründer zu Folgerungen verleitete, denen die Beobachtung geradezu widerspricht. Dies wurde demselben bereits von Brewster entgegen gehalten, und auch Stefan in seinen experimentellen Untersuchungen [3]) hält den Brewster'schen Einwand aufrecht. Noch weniger gelang es den Nachfolgern Airy's, dieses Dunkel zu lichten; denn wie wenig z. B. Esselbach, der sich gleichfalls eingehend mit der Theorie dieser Erscheinungen beschäftigt hat [4]), zum Verständniss der Sache durchgedrungen ist, beweist seine Behauptung, Airy habe die scheinbare Polarität Brewster's dadurch erklärt, dass in dem einen Falle *die Beugung an den Rändern der Pupille* die Talbot'schen Streifen aufhebe. Es beruht nämlich, wie in der nachstehenden Abhandlung gezeigt werden wird, das Nichtzustandekommen jener Streifen in dem einen Falle auf durchaus objectiven

1) Brewster, Pogg. Ann. **53.** p. 460. Anm. 1841.
2) Airy, Pogg. Ann. **53.** p. 459. 1841 u. Pogg. Ann. **58.** p. 535. 1843.
3) Stefan. Pogg. Ann. **123.** p. 514. 1864.
4) Esselbach, Pogg. Ann. **98.** p. 527. 1856.

Vorgängen und die Mitwirkung unseres Auges kommt dabei in keiner Weise in Betracht.

Die Airy'sche Theorie konnte allerdings leicht zu der entgegengesetzten Ansicht verleiten, da ihr Urheber seine Betrachtungen merkwürdigerweise auf das, *auf der Netzhaut* entstehende Interferenzbild des Plättchens bezieht, während es doch auch theoretisch einfacher gewesen wäre, sich das Bild auf einem, in beliebiger Entfernung hinter dem Plättchen aufgestellten Schirme entworfen zu denken. Zugleich wäre damit dem Experimentator Gelegenheit gegeben, die Rechnungen durch den Versuch zu prüfen, was natürlich bei der Airy'schen Behandlungsweise unmöglich war.

Diesem Mangel einer experimentellen Unterlage der Airy'schen Theorie hat denn auch bereits Dvořák abzuhelfen gesucht.[1]) Derselbe bemerkt zwar sehr richtig, dass der von Quincke zuerst beschriebene[2]) und als „erstes Minimum" bezeichnete farbige Interferenzstreifen in der Nähe des „geometrischen Schattens" des Randes einer sehr dünnen, durchsichtigen Lamelle mit den Talbot'schen Linien in engem Zusammenhang stehe; er sieht auch sehr wohl, dass die auffallenden Verschiebungen dieses Streifens entschieden für die Airy'sche Theorie sprechen; er kann sich aber ebensowenig wie Esselbach von dem scheinbaren Einfluss des Auges auf diese Phänomene los machen, und auf die Erklärung der Brewster'schen Polarisationserscheinung, auf die es doch vor allem ankommt, geht er sonderbarerweise gar nicht ein.

Nach allem diesem hatte man daher zwar den Eindruck, dass es so sein musste, aber warum es so sein musste, war schwer zu sagen, und so stellte ich schon vor längerer Zeit Versuche an, um womöglich auch diese letzte Aufklärung zu erhalten. Aus den in der Folge systematisch zusammengestellten entscheidenden Versuchen ergab sich die Erklärung schliesslich fast von selbst und dieselbe bewährte auch ihre Richtigkeit sofort dadurch, dass sie ausser über das eigentliche Brewster'sche Phänomen auch noch über die inter-

1) Dvořák, Pogg. Ann. **147.** p. 604. 1872 u. Pogg. Ann. **150.** p. 399. 1873.

2) Quincke, Pogg. Ann. **132.** p. 325. 1867.

essanten Modificationen desselben Aufschluss gab, welche zumal von Stefan und von Dvořák herrühren.

1) Gewöhnliche mikroskopische Deckplättchen von 0,1 bis 0,3 mm Dicke wurden im Dunkelzimmer durch einen Kegel weissen Sonnenlichtes beleuchtet, wie er durch eine Biconvexlinse von kurzer Brennweite erhalten wird. Das Bild wurde auf einem weissen Schirme aufgefangen; und es zeigte sich, dass, wenn die Plättchen vom leuchtenden Punkte und vom auffangenden Schirm dieselbe Entfernung hatten, auch ihre Ränder stets dasselbe Interferenzbild gaben, wie es in Fig. 1 für einen geradlinigen Randtheil abgebildet ist. In demselben ist der schwarzgraue Mittelstreifen *A* von zwei hellen, weissen Maximis, *B* und *C*, eingeschlossen, an welche sich beiderseits symmetrisch die farbigen Interferenzstreifen *E* und *D* anschliessen, die in jeder Hinsicht den „äusseren" Interferenzstreifen Fresnel's gleichen, wie sie sich am Schattenrande eines jeden dunklen Körpers zeigen. Dass sie in der That nichts anderes sind, wurde dadurch bewiesen, dass man einen Theil des Randes des Glasplättchens mit dem Rande eines undurchsichtigen Stanniolblättchens zusammenfallen liess, während das letztere selbst sich einmal auf der Seite des Glasplättchens, das andere mal auf der entgegengesetzten Seite befand. Stand hierbei das Glasplättchen, wie es in der Folge immer gedacht werden soll, rechts, so fielen in der That die äusseren Interferenzstreifen des Stanniolblättchens im ersten Falle mit *E*, im zweiten mit *D* zusammen.

Fig. 1.

Der dunkle Mittelstreifen *A* der Fig. 1 ist nun nichts anderes als das bereits erwähnte Quincke'sche erste Minimum, und stellt den eigentlichen Herd aller derjenigen Interferenzen dar, aus denen das Talbot'sche Spectrum entsteht. Denn wollte man sich dasselbe z. B. aus dem ganzen Interferenzbilde der Fig. 1 herstellen, so würde man, objectiv wenigstens, kaum irgend welche Talbot'sche Streifen zu sehen bekommen; dagegen erhält man dieselben mit der grössten Deutlichkeit, wenn man zur Bildung des Spectrums nur jenen Mittelstreifen *A* benutzt, sich denselben also vermöge eines Spaltes aus dem übrigen Lichte herausschneidet.

Ganz unerlässlich ist diese Methode bei den sogleich zu erwähnenden äusserst dünnen Plättchen; und der Helligkeit wegen ist es dabei ausserdem noch empfehlenswerth, statt des leuchtenden Punktes einen leuchtenden Spalt anzuwenden.

2) Da die grosse Zahl der bei Anwendung mikroskopischer Deckplättchen im Spectrum auftretenden Talbot'schen Linien eine ausführliche Untersuchung derselben unmöglich machte, so wurden durch möglichst starkes Aufblasen einer geschmolzenen Glasröhre äusserst dünne Plättchen hergestellt, ihr Rand durch einfaches Umbrechen gradlinig gemacht und dann diejenigen ausgesucht, bei denen die einigermassen regelmässige Lage der Talbot'schen Streifen im Spectrum auf eine genügende Planparallelität hinwies. Es war leicht, auf diese Weise Plättchen zu erhalten, deren Dicke nur 1—2 Wellenlängen betrug; für die folgenden Versuche jedoch sind solche von 6—8 Wellenlängen oder etwa 0,003 mm Dicke die passendsten, da sie im Talbot'schen Spectrum gerade zwei breite Minima und ein Maximum, oder auch das umgekehrte zeigen. Nach einiger Uebung lernt man schon an der Sprödigkeit des Glases beim Umbrechen seine Dicke schätzen.

Das erste, was bei diesen Plättchen auffällt, ist, dass der Mittelstreifen *A* der Fig. 1 nicht mehr grau, sondern lebhaft gefärbt ist, wie auch Quincke beschrieben hat; und zwar besteht er bald aus zwei verschiedenfarbigen Hälften, welche sich auch theilweise noch über die hellen Theile *B* und *C* erstrecken, bald aber auch nur aus einem einzigen, schön gefärbten Bande, dessen hellere Umgebung in diesem Falle einen lebhaften complementären Anflug besitzt. Dreht man das Plättchen aus seiner senkrechten Stellung gegen den einfallenden Strahl, so wechseln auch die Farben des Streifens *A*, ein Beweis, dass dieselben von der Dicke des Plättchens abhängen. Geht man zu Plättchen von etwa 0,005 mm Dicke über, so werden die Farben des Mittelstreifens verwaschener, und schon bei einer Dicke von 0,008 mm ist derselbe vollständig grau.[1])

1) Die Dicke der Plättchen berechnet man in bekannter Weise aus der Zahl der zwischen zwei Fraunhofer'schen Linien liegenden Talbot'schen Streifen und den Brechungsexponenten jener, wobei man für die letzteren ohne grossen Fehler die irgend eines Convexglasprismas nehmen kann.

3) Verschiedene Plättchen, bei denen der Mittelstreifen A bei senkrechter Beleuchtung verschiedene Farben zeigte, wurden nacheinander einmal mit rothem und einmal mit grünem Lichte beleuchtet, indem vor den Spalt zwei rothe, bezw. zwei grüne Gläser gestellt wurden. Das Interferenzbild des dem verticalen Spalte parallel gestellten Plättchenrandes wurde dann auf einem, fest an der Wand angebrachten Blatt Papier zur Hälfte bei rother, zur anderen Hälfte bei grüner Beleuchtung nachgezeichnet. Während nun bei einigen der Plättchen die beiden dunkeln Mittelstreifen für die beiden verschiedenfarbigen Strahlen genau untereinander lagen, *war dies für andere entschieden nicht der Fall*; und zwar fand sich, dass der Mittelstreifen bei einigen der letzteren für rothe Beleuchtung — vom Plättchen aus gerechnet — mehr nach aussen lag als für grüne, *dass bei anderen aber auch das umgekehrte der Fall war.* Ja schon bei einem einzigen solcher Plättchen konnte man in dessen verschiedenen Neigungen zum einfallenden Strahl alle drei der oben genannten Fälle beobachten.

4) Da die soeben festgestellte Verschiebung des Mittelstreifens A für zwei constante Farbengattungen nicht immer stattgefunden hatte, und auch dann, wenn sie stattfand, für dasselbe Licht nicht immer in derselben Weise, so war anzunehmen, dass dieselbe nicht bloss von der Wellenlänge der Beleuchtungsstrahlen, sondern auch von deren Verhältniss zu der Dicke der Platte, oder, was auf dasselbe hinauskommt, von dem Verhältniss ihrer Lage im Spectrum zu der Lage der Talbot'schen Streifen daselbst abhängen musste. Um aber dieses Verhältniss feststellen zu können, war es unerlässlich, das Plättchen je nach Wunsch mit jeder beliebigen Wellenlänge beleuchten zu können, was natürlich nur durch eine vorherige spectrale Zerlegung des weissen Sonnenlichtes zu ermöglichen war. So wurde denn aus dem, durch den verticalen Spalt S_1 (Fig. 2) ins Dunkelzimmer tretenden Sonnenlichte vermittelst des Prismas P und der Linse L ein Spectrum auf dem Schirme AB entworfen, und aus diesem durch den in AB befindlichen Spalt S_2 zunächst diejenige der beiden zu vergleichenden Farbengattungen herausgeschnitten, welche am meisten nach dem Violett zu lag. In

den Weg dieser durch S_2 gehenden Strahlen wurde dann der verticale Rand des Plättchens CD gestellt und das Interferenzbild desselben auf dem fest angebrachten Blatt Papier EF aufgefangen und zur Hälfte nachgezeichnet. Dann wurde das Prisma P so lange gedreht, bis die zweite der zu vergleichenden Farbengattungen durch S_2 ging und nun auf EF für die noch freie Hälfte auch deren Interferenzbild nachgezogen.

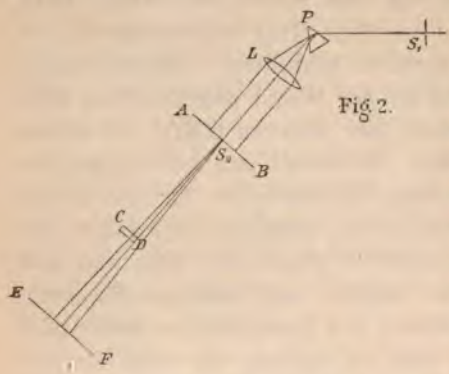


Fig. 2.

Auf diese Weise wurde folgendes festgestellt:

I. Für Strahlengattungen, welche der Mitte eines Talbot'schen Minimums entsprachen, lag der in diesem Falle natürlich sehr dunkle Mittelstreifen A der Fig. 1 stets an derselben Stelle, und zwar genau im „geometrischen Schatten" des Plättchenrandes.

II. Für Strahlengattungen, welche der Mitte eines Talbot'schen Maximums entsprachen, war der Mittelstreifen A vollständig verblasst, sodass die ganze Mitte B, A und C der Fig. 1 gleichmässig beleuchtet war.

III. Für Strahlengattungen, die weder einem Minimum noch einem Maximum Talbot's entsprachen, zeigte sich stets eine ausgesprochene Verschiebung des in diesem Falle halbdunklen Mittelstreifens A gegen die geometrische Mitte des Schattenbildes der Fig. 1, und zwar nach folgender für alle Plättchen und für alle Streifen derselben gültigen Regel: *Für Beleuchtungsstrahlen, die etwas grössere Wellenlängen hatten als die der Mitte eines Talbot'schen Minimums entsprechenden Strahlen, war der dunkle Mittelstreifen — vom Plättchen aus gesehen — nach aussen verschoben, für solche mit etwas kleinerer Wellenlänge dagegen nach innen.*

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich also, dass ausser

den primären Minimis, welche von solchen Strahlen gebildet werden, deren Gangunterschied genau eine ungerade Anzahl von halben Wellenlängen beträgt, auch noch secundäre Minima für die ihnen im Spectrum benachbarten Strahlen zu Stande kommen, dass aber diese letzteren nicht wie die primären genau in den geometrischen Schatten des Plättchenrandes fallen, sondern im Sinne der eben angegebenen Regel nach aussen oder innen verschoben sind. Von der Allgemeingültigkeit dieser Regel konnte man sich übrigens sehr einfach durch folgenden Versuch überzeugen. Man stellte den Rand des Plättchens gleich hinter S_1 (Fig. 2) in das weisse Lichtbündel, schnitt einen Theil des Mittelstreifens A seines Interferenzbildes vermittelst eines sehr engen, kurz vor P aufgestellten Spaltes heraus und bildete daraus in bekannter Weise ein Talbot'sches Spectrum. Dasselbe war am deutlichsten, wenn sich der zweite Spalt genau in der Mitte des dunklen Streifens A befand; schob man denselben aber hin und her, so bewegten auch im Spectrum die Talbot'schen Streifen sich hin und her, und zwar nach dem Roth zu, wenn der zweite Spalt — vom Plättchen gesehen — nach aussen verschoben wurde. Es war dies eben der Beweis dafür, dass nach dieser Seite hin die secundären Minima für alle solche Strahlen zu suchen sind, deren Wellenlänge etwas grösser ist als diejenige der die zugehörigen primären Minima bildenden Strahlen, was mit der Regel III identisch ist.

Auf Grund dieser Regel ergibt sich nun aber sehr leicht die Erklärung des Brewster'schen Phänomens.

Denkt man sich nämlich, wie in Fig. 3, das Plättchen CD vor dem Prisma P befindlich, so wird durch die Dispersion des letzteren das Interferenzbild der Fig. 1 gewissermassen unendlich vervielfältigt, und es legen sich also auf dem auffangenden Schirme unendlich viele solcher Mittelstreifen A — von dem übrigen Theile des Interferenzbildes sehen wir ab — nebeneinander. Unter diesen Streifen sind nun aber diejenigen, welche genau den Farben eines Talbot'schen Minimums entsprechen, sehr dunkel, die zu einem

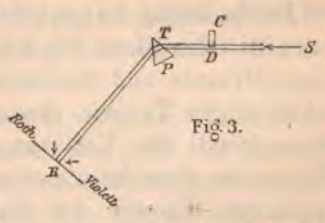


Fig. 3.

Maximum gehörenden dagegen bedeutet heller; und es würden daher *diese Farben allein*, da ja ihre Mittelstreifen sich, ohne Verschiebungen zu erfahren, regelmässig nebeneinander legen, bei genügender Dispersion stets ein Talbot'sches Spectrum liefern. Dass dasselbe aber dennoch bei der einen Stellung des Plättchens nicht, bei der anderen mit grosser Schärfe zu Stande kommt, liegt eben an dem eigenartigen Verhalten *der intermediären Farben*, wie es in Satz III beschrieben ist.

Befindet sich das Plättchen CD nämlich, wie in Fig. 3, auf der spitzen Seite des Prismas und bezieht sich der Strahl STR auf das homogene Licht eines Talbot'schen Minimums, sodass bei R also ein sehr dunkler Mittelstreifen A für diese Farbe zu Stande kommt, so wird nach der Regel III für die, von R aus nach dem Roth zu liegenden Strahlen der von diesen gebildete Mittelstreifen A — von CD aus geschehen — nach aussen verschoben, *also in das primäre Minimum R hinein*, für die Strahlen auf der anderen Seite von R dagegen nach innen und also *gleichfalls in das Minimum hinein.*

Ganz ähnlich ist die Erklärung, wenn das Plättchen sich erst unmittelbar vor dem Auge befindet, welches ein Spaltbild betrachtet, und man findet dann, der Beobachtung entsprechend, dass das Plättchen von der violetten Seite her vor das Auge geschoben werden muss, wenn die oft erwähnten Verschiebungen des Mittelstreifens A der intermediären Farben die Entstehung des Talbot'schen Spectrums begünstigen sollen.

Die ganze Erklärung der Brewster'schen Polaritätserscheinung reducirt sich demnach auf die zunächst nur durch die Beobachtung festgestellte, entgegengesetzte Verschiebung jenes Mittelstreifens für die zwischen den einzelnen Talbot'schen Minimis und Maximis liegenden Strahlen; und an der vollständigen Theorie dieser Erscheinungen fehlt daher vor allem noch die Erklärung dieser Verschiebungen selbst. Wenn nun dieselbe allerdings auch der, schon von Quincke gegebenen Theorie der Krümmungen seines „ersten Minimums“[1]) bei keilförmigen Lamellen ganz ähnlich ist, so muss

1) Quincke, l. c. p. 331.

hier doch, der fundamentalen Wichtigkeit der Sache wegen, etwas näher darauf eingegangen werden.

Stellt also in Fig. 4 $LMNO$ ein Stück des Plättchens vor, so mag eine von links ankommende Welle in der Zeit, wo sie im Glase von A bis B gelangt ist, in der Luft von C bis D gegangen sein, sodass mithin B und D dieselbe Phase haben. Nennen wir dann n den Brechungsexponenten dieser Lichtgattung, so ist $CD = nAB$, also $ED = CD - AB = (n-1)AB$. Für die verschiedenen Farben hat nun allerdings n und also auch ED verschiedene Werthe; nichtsdestoweniger muss aber daran festgehalten werden, dass der veränderliche Punkt D stets dieselbe Phase besitzt, wie der Punkt B auf dem anderen Theile der Welle. Um deshalb die Phasendifferenz beider Wellen an einer bestimmten Stelle, z. B. an der Rückwand ON des Plättchens, zu erhalten, wird man sich die einzelnen Wellentheile von D aus nach rückwärts auf DE abgetragen denken, wobei wir stets mit einem Wellenthal beginnen wollen. Nach obigem muss dann auch von B aus nach rückwärts mit einem Wellenthal begonnen werden oder, was hier wichtiger ist, von B aus nach vorwärts mit einem Wellenberge (BF).

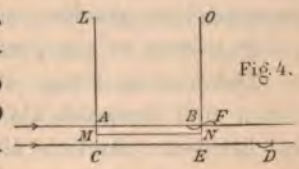


Fig. 4.

Ist nun die Streke DE, wie es für ein Talbot'sches Minimum der Fall ist, $= (2p+1)$ halben Wellenlängen, so fällt bei jener Eintheilung unter den Berg BF ein Thal und dieser Gegensatz bleibt für den weiteren Verlauf des Strahles bestehen, sodass für solches Licht die grösste Verdunkelung genau in der Verlängerung des einfallenden Strahles stattfindet und eine Verschiebung des dunklen Mittelstreifens hier also nicht möglich ist.

Für einen von diesem Minimum aus etwas nach dem Roth zu gelegenen Strahl dagegen wird n und also auch ED kleiner, zugleich λ grösser und aus diesem doppelten Grunde gehen dann auf das jetzige ED nicht mehr $(2p+1)$, sondern etwa nur noch $(2p+\frac{1}{2})$ halbe Wellenlängen. Das Thal, welches vorhin genau unter BF lag, ist also jetzt um die Hälfte seiner Länge nach rückwärts verschoben oder, worauf es hier

ankommt, *es ist etwas hinter dem Berge BF zurückgeblieben*. Demnach wird auch das Minimum, welches durch die Interferenz beider entsteht, nicht in der geraden Verlängerung der einfallenden Strahlen, sondern seitwärts nach derjenigen Richtung hin liegen, nach welcher der Vorsprung des Berges *BF* durch einen grösseren Weg ausgeglichen wird, d. i., vom Plättchen aus gesehen, nach aussen.

Dies war es aber, was das Experiment zeigte (Satz III).

Die hier in Frage stehenden Verschiebungen charakterisiren sich demnach als ein eigenartiger Fall der Beugung des Lichtes, nämlich als eine Beugung, die durch einen Gangunterschied von weniger als einer halben Wellenlänge verursacht wird, und die Brewster'sche Polaritätserscheinung erklärt sich also, kurz ausgedrückt, dadurch, dass ausser den gewöhnlichen Talbot'schen Interferenzen bei diesem Phänomen auch noch Beugungen des Lichtes stattfinden, die zwischen den Talbot'schen Minimis und Maximis liegenden Strahlen betreffen.

Wenn nun auch die oben gegebene Erklärung des Brewster'schen Versuches sowohl theoretisch wie experimentell genügend begründet erscheint, so ist es doch wohl noch angebracht, auf die einfache Interpretation hinzuweisen, welche nach ihr auch die von Stefan und von Dvořák angegebenen Modificationen jenes Versuches erhalten. Die Stefan'sche Beobachtung besteht darin,[1]) dass die Talbot'schen Linien für beide Stellungen des Plättchens mit gleicher Deutlichkeit erscheinen, wenn man dasselbe unmittelbar am Licht gebenden Spalte selbst anbringt. Gerade diese Beobachtung, die Dvořák theoretisch für unmöglich hält,[2]) von deren Richtigkeit man sich aber jederzeit, und zwar natürlich am besten im Dunkelzimmer, überzeugen kann, erklärt sich nach dem obigen sehr einfach.

Alle homogenen Strahlen nämlich, welche vom Spalte — und in diesem Falle also auch vom Plättchen — ausgehen, werden, *gleichviel ob sie gebeugt sind oder nicht*, durch die das Spectrum entwerfende Linse wieder genau zu einer

1) Stefan, l. c. p. 513.
2) Dvořák, Pogg. Ann. 147. p. 614. 1872.

Linie vereinigt.[1]) Eine Verschiebung der secundären Maxima und Minima im Talbot'schen Spectrum durch Beugung kann also in diesem Falle nicht stattfinden, während natürlich die Talbot'schen Interferenzen ungestört fortbestehen. Die dadurch entstehenden Streifen werden daher, wenn auch nicht so deutlich wie sonst bei der günstigen Stellung des Plättchens, so doch jetzt für beide Stellungen desselben mit gleicher Deutlichkeit auftreten, und diese Deutlichkeit muss sogar als die normale angesehen werden, da sie eben durch keine Nebenumstände beeinflusst ist.

Diese normale Deutlichkeit wird aber sofort durch jene Verschiebungen modificirt, sobald man den das Spectrum auffangenden Schirm — im Spectroskop die Ebene des Fadenkreuzes im Ocular — aus der Bildweite des Spaltes herausführt, und zwar sieht man leicht, dass, wenn sich der Schirm der Linse nähert, die Verschiebungen der secundären Minima wieder in der, in Fig. 3 dargestellten Weise vor sich gehen werden, sodass also dann, wenn das Plättchen sich auf der spitzen Seite des Prismas befindet, die Talbot'schen Streifen an Deutlichkeit zunehmen müssen. Entfernt man dagegen den auffangenden Schirm von der Spaltbildweite aus von der Linse, *so hat man jetzt nicht mehr das ursprüngliche Plättchen, sondern sein Bild als Ausgangspunkt der Beugungen anzusehen*, und da dieses auf der entgegengesetzten Seite liegt, wie das Plättchen selbst, so werden demnach jetzt die Talbot'schen Linien gerade dann deutlicher werden, wenn das Plättchen sich auf der breiten Seite des Prismas befindet.

Die Thatsächlichkeit dieser durch die Theorie geforderten Erscheinungen hat schon Dvořák[2]) durch das Aus- und

---

1) Dass auch gebeugtes Licht durch eine Linse genau an demselben Orte concentrirt wird, wie das nicht gebeugte, beweist man experimentell am einfachsten, wenn man von einem sehr engen, mit Sonnenstrahlen beleuchteten Spalte vermittelst einer grossen Convexlinse, die auch die ersten seitlichen Beugungsbilder noch mit auffängt, ein scharfes Bild entwirft. Dasselbe zeigt dann keine Beugungsstreifen mehr, und wenn man die mittleren, nicht gebeugten Strahlen mit einem kleinen dunklen Schirm zurückhält, so werden doch die gebeugten Strahlen das Bild des Spaltes noch mit gleicher Schärfe wie vorher, wenn natürlich auch weit schwächer, darstellen.

2) Dvořák, l. c. p. 614.

Einschieben des Ocularrohres seines Spectroskops erwiesen, und ich kann hinzufügen, dass im Dunkelzimmer die Talbot'schen Linien bei der sog. ungünstigen Stellung des Plättchens sogar noch auf mehrere Meter weit hinter der Spaltbildweite mit voller Deutlichkeit zu beobachten waren. Dass aber diese Erscheinungen nicht, wie Dvořák meint, durch einen Accommodationswechsel des Auges veranlasst werden, sondern durchaus objectiver Natur sind, sieht man eben im Dunkelzimmer am besten, da man doch hier das Auge stets auf den auffangenden Schirm accommodirt, wo sich derselbe auch befinden mag.

Das Dunkelzimmer hat aber vor dem Spectroscop noch den weiteren Vorzug, dass man die sämmtlichen Erscheinungen, wenn man sich, wie oben angegeben, den Mittelstreifen *A* des Interferenzbildes der Fig. 1 herausschneidet, mit ausgezeichneter Deutlichkeit darstellen kann; sowie dass es auch noch eine Erweiterung der Stefan'schen Beobachtung in anderer Richtung, als die von Dvořák angegebene, zulässt.

Um nämlich die Brewster'sche Polarität aufzuheben, ist es nicht unbedingt erforderlich, dass das Plättchen gerade am Licht gebenden Spalte selbst angebracht ist, vielmehr kann man es auch eine Strecke hinter demselben aufstellen, doch so, *dass es ausserhalb der Brennweite der das Spectrum entwerfenden Linse bleibt.* Die Talbot'schen Linien bilden sich dann, wie aus der obigen Theorie genau so, wie bei dem Stefan-Dvořák'schen Versuche abzuleiten ist, *in der Bildfläche des Plättchens* für beide Stellungen des letzteren mit derselben normalen Deutlichkeit. Ihre Deutlichkeit vermehrt sich aber von hier aus nach der Linse zu, wenn das Plättchen sich auf der spitzen Seite des Prismas befindet, und umgekehrt nach der anderen Richtung hin, wenn es von der entgegengesetzten Seite her in den einfallenden Strahl hineingeschoben wird. Bringt man das Plättchen in die Brennweite der Linse hinein, so haben wir den Fall der Figur 3, und es kommt wieder die bekannte Seitlichkeit zur Geltung.

Schliesslich muss hier noch erwähnt werden, dass die Grösse der Verschiebung des Mittelstreifens *A* der Fig. 1, wodurch ja diese Seitlichkeit hervorgerufen wurde, nach der

Theorie sowohl wie nach Versuchen von der Dicke des Plättchens unabhängig ist. Da nun aber bei einem sehr dünnen Plättchen die Talbot'schen Minima und Maxima schon so weit auseinander liegen, dass jene Verschiebungen hier keine erhebliche Trübung des Talbot'schen Spectrums mehr veranlassen können, so wird demnach bei einem solchen Plättchen die Brewster'sche Polaritätserscheinung kaum noch wahrzunehmen sein. Am Spectroskope freilich lässt sich dieser Schluss nicht mehr verificiren, da hier bei den ganz dünnen Plättchen überhaupt keine Talbot'schen Streifen mehr zu erhalten sind, in der Dunkelkammer dagegen überzeugt man sich sehr leicht von der Richtigkeit dieser Folgerung. Am deutlichsten tritt das Brewster'sche Phänomen wohl bei den gewöhnlichen mikroskopischen Deckplättchen von etwa 0,2 mm Dicke auf, doch kommt natürlich auch die Dispersion des angewandten Prismas und vor allem dle Stellung des Plättchens zum auffangenden Schirme hierbei in Betracht.

Hamburg, Physikal. Staatslaboratorium, im October 1889.

VIII. *Zur Geschichte der Brennspiegel;* *von Eilhard Wiedemann.*

1) Unsere Kenntniss der Geschichte der Physik im Alterthum, bei den Arabern, im Mittelalter und dem Anfang der Neuzeit liegt noch sehr im argen, und zwar viel mehr als dies für die Schwesterwissenschaften, die Mathematik und die Astronomie der Fall ist. Die Untersuchung der geschichtlichen Entwickelung unserer Wissenschaft in diesem ganzen Zeitraum hat aber nicht allein wegen der mannigfachen in dieser Zeit erkannten Thatsachen und Gesetze, sondern vor allem deshalb ein besonderes Interesse, weil zweimal das von den Vorgängern Errungene zu einem vollkommen anderen Volk übergegangen ist, das keine tiefere wissenschaftliche Vorbildung genossen hatte: das eine Mal von den Griechen zu den Arabern, das andere Mal von den letzteren zu den Völkern des Abendlandes. Beide Mal sehen wir ein mühseliges Ringen, das Erworbene zunächst sich zu Eigen zu machen, die Schreibweise ist breit und unbehülflich, an immer neuen und neuen Beispielen wird derselbe Satz erläutert, bis er zuletzt den neuen Geschlechtern vollkommen in Fleisch und Blut übergegangen ist. Bei den Arabern war die Entwickelung nicht bis zu dem Abschluss gediehen, dass sie sich schon kurz zu fassen vermochten, dies blieb erst den Männern der Renaissance vorbehalten. Ein Studium dieser Verhältnisse lässt uns auch eher die Weitschweifigkeit mancher modernen Auseinandersetzungen würdigen, und die fort und fort neue Bearbeitung derselben Aufgaben. Auch hier wird das, was Einzelne schon als sicher erkannt, durch die neuen Behandlungen zum Allgemeingut der Gelehrten.

Die Entwickelung der Physik zu verfolgen, hat aber wegen ihrer Stellung zwischen der Mathematik und Astronomie einerseits und der Chemie andererseits eine besondere Bedeutung. In den beiden ersten Wissenschaften kann einfach auf den Werken der Vorgänger, die in ihren Formeln und Propositionen, Theoremen und Beobachtungen unanfechtbare

Wahrheiten enthalten, weiter gebaut werden. In den letzteren Wissenschaften treffen wir zunächst eine Anhäufung von Versuchen und wirklichen Experimenten, sowie eine ziemlich vage Theorie, die nirgends eine mathematische Fassung gestattet, während in der Physik sowohl die mathematische Deduction, als auch die Theorie, die Beobachtung und das Experiment zusammenkommen. Gerade die Verarbeitung und Umgestaltung theoretischer Anschauungen von den auf dem Schauplatz erscheinenden Völkern ist aber für die weitere Entwickelung von höchster Bedeutung, denn sie treten mit unbefangenerem Blicke an die einzelnen Fragen heran. Ganz analoges beobachten wir auch noch heutzutage, wenn wir die Unterschiede in der Art der Behandlung wissenschaftlicher Fragen bei verschiedenen Nationen vergleichen.

Das Experiment tritt im Alterthum in der Physik noch sehr zurück, denn die Bestimmungen des Ptolemäus über die Beziehungen zwischen Einfallswinkel und Ablenkungswinkel können wir nicht wohl als Experimente betrachten, es sind Beobachtungen, ganz analog denen, die derselbe Gelehrte in der Astronomie angestellt hat. Experimente haben wir, wenn ein Commentator des Ibn al Haiṭam sich durch einen Versuch davon überzeugt, dass wirklich ein Stab unter Wasser grösser erscheint, als in der Luft in gleicher Entfernung, oder wenn er, um nachzuweisen, dass seine Betrachtungen über mehrfache Reflexionen im Inneren einer Kugel richtig sind, in ein dunkles Haus geht, in der Wand desselben eine kleine Oeffnung anbringt und in den Gang der einfallenden Strahlen einen weissen Körper hält, nachdem er sich noch vor fremdem Licht geschützt hat, oder wenn er endlich, um das Auftreten gewisser Farben zu erklären, ein Loch mit rothem Tuch bedeckt, in den Gang der von diesem ausgehenden Strahlen einen schwarzen Körper hält und die Farben im Schatten desselben untersucht. Ebenso finden wir einzelne Versuche über den Magnetismus bei den Arabern beschrieben. Der Magnet verliert nach Geber mit der Zeit nicht an Gewicht. Andere Versuche in der Mechanik lehren, dass das specifische Gewicht warmer Flüssigkeiten kleiner als das der kalten ist u. a. m. Doch steht das Experiment in den von

uns unter dem Namen der Physik zusammengefassten Gebieten sehr zurück. Mechanik und Optik werden von den Arabern selbst auch als ein Gebiet der Mathematik bezeichnet und die Versuche am Magneten sind von den Alchemisten Geber[1]) und vielleicht von Al Râzî[2]) angestellt.

Der vollkommenen Erkenntniss des Ganges der Entwickelung der Physik in den erwähnten Zeiten stellen sich aber viele, zum Theil fast unüberwindliche, Schwierigkeiten entgegen.

Die physikalischen Werke der Griechen sind mit wenigen Ausnahmen verloren gegangen. In manchen Fällen kennen wir wenigstens noch ihre Titel, aber auch diese oft nur aus zweiter Hand, und zwar aus arabischen Bibliographien. Einzelne Schriften sind in schwer zugänglichen arabischen Uebersetzungen handschriftlich erhalten.

Von den Originaluntersuchungen der Araber ist nur weniges gedruckt, manche Angaben finden sich in den geographischen und kosmographischen Werken, in Einleitungen zu Geschichtswerken etc., anderes wieder in Zusammenstellungen abendländischer Gelehrten, so in dem Werke von Wüstenfeld, „Leben arabischer Aerzte und Naturforscher" manches ist in mittelalterlichen Uebersetzungen überliefert, die aber meist nur handschriftlich vorhanden sind, wenn auch zum Theil in zahlreichen Exemplaren, ein Beweis dafür, dass die betreffenden Werke eine grosse Verbreitung besessen haben und auf die Weiterentwickelung der Wissenschaft von Einfluss gewesen sind.

Von den Schriften der mittelalterlichen Gelehrten ist manches, wenn auch nicht alles, gedruckt und daher auch leichter zugänglich. Je weiter wir uns der Neuzeit nähern, um so reicher fliessen die Quellen.

Wollen wir aber die Leistungen der grossen Gelehrten, welche die moderne Wissenschaft begründet haben, richtig würdigen, so müssen wir uns mit den Leistungen ihrer Vorgänger vertraut machen und untersuchen, wie viel sie von

1) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. 4. p. 320. 1878.

2) Kitâb al Fihrist ed. Flügel 1. p. 302 ist eine Abhandlung von Rhazes (Al Râzî) aufgeführt: Ueber die Ursache der Anziehung des Magnetsteins.

diesen entlehnt haben, und welches die geistige Atmosphäre gewesen ist, in der sie aufgewachsen sind.

Zunächst durch zufällige Umstände veranlasst, habe ich mich mit der arabischen Sprache beschäftigt. Ich glaubte die Kenntniss derselben in meinen Mussestunden dazu verwenden zu sollen, um über die besprochenen dunkeln Perioden der wissenschaftlichen Entwickelung etwas Licht verbreiten zu helfen. Die Behandlung der Texte ist für den Orientalisten allein nicht oder doch nur sehr schwer möglich, da die Lexika uns für die auftretenden Termini technici fast ganz im Stich lassen, ja häufig falsche Uebersetzungen geben. Unterstützt durch die grosse Liebenswürdigkeit wissenschaftlicher Freunde, unter denen ich besonders Hrn. Prof. Dr. de Goeje in Leyden und Hrn. Prof. Dr. Spiegel in Erlangen hervorzuheben mir erlaube, habe ich Schriften arabischer Physiker und Chemiker studirt und in denselben manche Aufschlüsse über die Leistungen derselben gewinnen können. Einige dieser Resultate habe ich mir früher mitzutheilen erlaubt, andere mögen jetzt folgen. Zunächst will ich mich mit den Arbeiten der Araber auf dem Gebiete der Optik befassen.[1])

2) Unter den arabischen Optikern nimmt nach den Aussagen seiner Landsleute eine äusserst hervorragende, ja die hervorragendste Stellung ein: Ibn al Haiṯam.[2])

Da wir uns mit den Leistungen Ibn al Haiṯam sehr oft beschäftigen müssen, so dürfte eine kurze Angabe seiner Lebensschicksale[3]) wohl angemessen sein. Abu Ali Muhammed Ben al Hasan Ibn al Haiṯam el Basri (in meiner Abhandlung, Pogg. Ann. 159, p. 656, steht Elbasi; dieser Druckfehler ist auch in Schriften anderer Forscher übergegangen, daher berichtige ich ihn besonders) wurde in Basra geboren, stieg dort bis zum Rang eines Vezirs auf, dann kam er nach Aegypten,

---

1) Eine Uebersetzung der dieser Untersuchung zu Grunde gelegten Arbeiten, sowie einiger mittelalterlichen Schriften, resp. eine ausführlichere Inhaltsangabe derselben, als dies der Raum der Annalen gestattet, beabsichtigen Hr. Dr. Heiberg in Kopenhagen und ich selbst später herauszugeben.

2) Ibn Khaldûn, Prolegomènes. Uebers. von Slane. Paris 1868. III. p. 144.

3) Wüstenfeld, Geschichte arabischer Aerzte. Nr. 130.

herbeigerufen von dem Chalifen Al Hakim Bi Amr Illah[1]), der gehört hatte, Ibn al Haitam habe sich anheischig gemacht, am Nil Einrichtungen zu treffen, welche die Bewässerung so reguliren sollten, dass jedes Jahr dieselbe reichlich fliessen würde. Er fiel darauf in Ungnade, verbarg sich, bis Al Hakim im Jahre der Hegira 411 gestorben war, und lebte dann noch bis zum Jahre 430 (1038). Neben vielen mathematischen Schriften[2]) hat er die folgenden naturwissenschaftlichen verfasst: Abriss der Optik, gezogen aus den beiden Werken von Euklid und Ptolemäus. — Optik in sieben Büchern. — Abhandlung über die in der Luft sich bildenden Sterne (wohl Sternschnuppen?). — Abhandlung über das Mondlicht. — Abhandlung über den Regenbogen und den Halo (Hof um den Mond und die Sonne). — Abhandlung über den sphärischen Hohlspiegel. — Abhandlung über den parabolischen Hohlspiegel. — Abhandlung über die Optik nach der Methode des Ptolemäus. — Abhandlung, in der bewiesen wird, dass der sichtbare Theil des Himmels grösser ist, als die Hälfte des Himmels. — Abhandlung über das Licht der Sterne. — Abhandlung über die Bewegung in einer Ebene. — Abhandlung über das Licht. — Abhandlung über das Atom. — Abhandlung über den Karastûn (eine Art Wage). — Abhandlung über die Brennkugel.

Von diesen physikalischen Schriften ist zunächst die zweite, das Hauptwerk, allgemein bekannt in der Uebersetzung von Risner, Opticae Thesaurus Alhazeni arabis libri septem nunc primum editi, Basel 1522. Eine ältere, nicht gedruckte italienische Uebersetzung hat Hr. E. Narducci[3]) nachgewiesen. Aus diesem Handbuch der Optik stammt so ziemlich Alles, was unsere Geschichten der Physik über die Kenntniss der Araber in diesem Gebiete berichten. Eine arabische Handschrift desselben findet sich in Leyden; ich habe die Uebereinstimmung des darin Enthal-

1) Vgl. über diesen Fürsten A. Müller, Geschichte des Islam Bd. I. p. 629.

2) Eine Zusammenstellung aller Schriften findet sich bei Wöpcke, Omar al Khajjamî. p. 73. Einige kleine Irrthümer habe ich nach den Originalen selbst berichtigen können.

3) A. Narducci, Bulletino di Boncompagni. 4. p. 871.

tenen mit der Uebersetzung zeigen können, wenn auch der Bearbeiter sich meist etwas kürzer gefasst, als nach der Uebersetzung von Risner es Ibn al Haitam selbst gethan. Die Figuren sind fast alle in dem arabischen Text erhalten, leider gerade mit Ausnahme der Zeichnung des Auges, die in der Handschrift nur angedeutet ist.

Ein glücklicher Zufall hat uns ausser dieser Schrift auch die meisten anderen optischen Arbeiten von Ibn al Haitam in zwei Handschriften erhalten, die eine derselben befindet sich in der Bibliothek des Indian Office[1]), für deren Ueberlassung ich Hrn. Dr. Rost zu grossem Danke verpflichtet bin. Sie umfasst die Abhandlungen über das Licht[2]), das Licht der Sterne, die sphärischen und die parabolischen Spiegel. Die andere eben erwähnte findet sich in der Leydener Bibliothek.[3]) Sie umfasst neben dem Handbuch der Optik mit seinem Commentar eine weitere Ausführung über die Brechung des Lichtes von Seiten des Commentators, die Arbeit über die Brennkugel, über die Brechung durch eine Glaskugel und die Erscheinungen, die eintreten, wenn das Licht in einer Glaskugel gebrochen wird, mehrfache Reflexionen im Innern derselben erfährt und dann wieder austritt, die Lehre von den Farben, von den Regenbögen und Höfen, wobei auch Untersuchungen von Avicenna aus seinem grossen philosophischen Werke Al Schafâ mit aufgenommen sind, und ferner einen kurzen Abriss der Schrift über das Licht.[4]) (Eingeschoben ist noch ein Tractat über die Schatten und Finsternisse, der uns aber hier nicht weiter interessirt.)

Hr. Professor de Goeje hat mir die Zusendung dieser Handschrift vermittelt und er sowohl wie Hr. Dr. Rost haben mit Rücksicht auf die knappe Zeit, die ich diesen

1) A Catalogue of the arabic Manuscripts in the library of the Indian Office by O. Loth. London 1877. p. 212. Nr. 734.

2) Diese Abhandlung ist publicirt und übersetzt von J. Baarmann Ztschr. d. deutsch. morgenl. Ges. **36**. p. 195. 1882. Einige Versehen habe ich berichtigt ibid. **38**. p. 145. 1884.

3) Catalogus Codicum Orientalium Bibliothecae Academiae Lugduno-Batavae auctore P. de Jong und M. J. de Goeje. Vol. III. p. 61. Leiden 1865. J. Brill.

4) Diesen habe ich übersetzt Wied. Ann. **20**. p. 337. 1883.

Studien widmen kann, gütigst bewirkt, dass ich dieselben hinlänglich lange Zeit zur Benutzung behalten konnte.

In dieser ersten Abhandlung sollen zunächst die auf die Brennspiegel[1]) bezüglichen Untersuchungen behandelt werden.

Wie mannigfach die Bestrebungen der Araber auf diesem Gebiete gewesen sind, lehrt schon, dass sie in ihren Systemen der verschiedenen Wissenschaften eine besondere Wissenschaft der Brennspiegel unterschieden; als eines der besten Werke über diesen Gegenstand wird das von Ibn al Haiṯam bezeichnet.[2]) Von ihm existiren, wie erwähnt, zwei Tractate über diesen Gegenstand: 1. über sphärische, 2. über parabolische Hohlspiegel. Es haben übrigens noch andere arabische Gelehrte über Brennspiegel geschrieben, so z. B. Kosta ben Luka (864—923), ein christlicher Philosoph aus Baalbek, der in Bagdad später griechische Werke übersetzte. Leider ist uns von seinem Werke nur der Titel erhalten.[3])

3) Besprechen wir zunächst die Schrift Ibn al Haiṯam's über die *sphärischen Brennspiegel.*

Die Abhandlung geht von dem bekannten Reflexionsgesetz aus, als reflectirende Fläche wird die Tangentialfläche an den Körpern bezeichnet. Jeder Strahl, der nach einem Punkt reflectirt wird, erzeugt dort Hitze, nimmt die Zahl der an einen Punkt gelangenden Strahlen zu, so nimmt auch die Hitze dort zu.

Strahlen, die parallel der durch den Mittelpunkt gelegten

---

1) Sie stehen in der arabischen Handschrift des Indian Office als dritte (Ueber parabolische Hohlspiegel) und vierte Abhandlung (Ueber sphärische Hohlspiegel), Fol. 18—21 r und Fol. 21 v—25. Hr. Prof. Loth übersetzt die Titel als Brenngläser; es muss heissen Brennspiegel. (Ebenso muss es im Supplément aux Dictionnaires arabes von R. Dozy, Bd. I, p. 498 b, heissen miroirs statt lunettes.)

2) vgl. Encyklopädische Uebersicht der Wissenschaften des Orients von Hammer-Purgstall. Leipzig, Breitkopf & Härtel, 1804. p. 333. (Das Buch ist mit grosser Vorsicht zu benutzen; so ist auf der vorhergehenden Seite 332, wo von der Natur der Strahlen gesprochen wird, stets zu lesen Kegel statt Linse.

3) Wüstenfeld, Geschichte der arabischen Aerzte. p. 59. Kitâb al Fihrist ed. Flügel. 1. p. 295.

Axe auffallen und an der Kugeloberfläche reflectirt werden, werden stets nach der Axe hin reflectirt. Dies wird zunächst für einen Punkt in einem Schnitt bewiesen, der durch die Axe gelegt ist. Lässt man diesen Schnitt um die Axe rotiren, so ergiebt sich der Satz ohne weiteres für alle auf der Kugeloberfläche gelegenen Punkte.

Nach einem Punkte der Axe werden alle Strahlen reflectirt, die auf die Peripherie eines zur Axe senkrechten Kreises auffallen, aber nur diese. Die Entfernung eines jeden Punktes der Axe eines Hohlspiegels, nach dem Strahlen reflectirt werden, von dem Mittelpunkt ist grösser als ein Viertel des Durchmessers.

Die Strahlen, die von einem Kreise *A* reflectirt werden, dessen Abstand von dem Pol, d. h. dem Punkt, wo die Axe die Kugel schneidet, gleich der Seite eines in den grössten Kreis eingeschriebenen regelmässigen Achteckes ist, werden alle nach dem auf der Axe gelegenen Mittelpunkt des betreffenden Kreises *A* reflectirt.

Die Strahlen, die an dem Umfange eines Kreises reflectirt werden, der sich im Abstande eines eingeschriebenen regelmässigen Sechseckes von dem Pol befindet, werden alle nach dem Pol reflectirt. Je näher der Kreis, an dem die Reflexion eintritt, an dem Pol liegt, um so näher an dem Mittelpunkte der Kugel liegt der Punkt der Axe, nach welchem die Strahlen reflectirt werden. Ist der Abstand des Punktes, an dem die Reflexion eintritt, von dem Pol grösser, als die Seite eines regelmässigen Sechseckes, so werden die Strahlen nach einem Punkte reflectirt, der ausserhalb der Kugel liegt.

Besonders hervorgehoben wird, dass, da die Sonne so sehr weit entfernt ist, der Einfallswinkel für die von allen ihren Punkten ausgehenden Strahlen in einem Punkte des Spiegels, so gut wie gleich ist, also alle in einem Punkte des Spiegels reflectirten Sonnenstrahlen die Axe in demselben Punkte treffen.

Nach der Ableitung dieser Sätze, die auf geometrischem Wege gewonnen werden, geht der Verfasser daran, einen Brennspiegel zu construiren.

Die von einem einzigen Kreise reflectirten Strahlen ge-

nügen nicht, um in ihrem Vereinigungspunkte eine Entzündung hervorzurufen. Es wird deshalb ein schmaler Kreisring genommen, der die Strahlen auf einer kleine Strecke der Axe vereinigt. Die zulässige Breite des reflectirten Ringes erfährt für den Fall, dass der Vereinigungspunkt ausserhalb der Kugel liegt, eine besondere Discussion, damit nicht etwa die an dem der Sonne zugewandten Rande des Ringes reflectirten Strahlen von dem anderen Rande aufgefangen werden.

Da aber ein solcher Ring nur eine begrenzte Breite hat, so können eventuell die von ihm reflectirten und dann vereinten Strahlen noch nicht genügend stark sein, um eine zur Entzündung nöthige Hitze zu erzeugen. Es wird daher zunächst die Strecke der Axe bestimmt, auf welche die von den einzelnen Theilen des Ringes reflectirten Strahlen fallen und nun an diesen Ring neue und neue Ringe angesetzt, die mit anderen Radien und von anderen Mittelpunkten aus beschrieben, die Strahlen nach derselben Strecke der Axe reflectiren. Die angesetzten Ringe reihen sich in dem Falle, dass der gemeinsame Brennpunkt im Innern der Kugel liegen soll, an den ersten auf der nach dem Mittelpunkt zu gelegenen Seite, für den Fall, dass er ausserhalb der Kugel liegen soll, auf der von dem Mittelpunkt fortgelegenen Seite an. Die Construction erfolgt in folgender Weise (s. Fig. 1 p. 119).

Der ursprüngliche Ring entspreche dem Bogen AB auf der Kugel mit dem Mittelpunkt G und dem Radius AG; die von AB reflectirten Strahlen mögen nach der Linie EZ reflectirt werden.

Wir ziehen (Fig. 1) die Linien AZ, BE und AE. Die Linie BE, der vom Punkte B nach dem Punkte E reflectirte Strahl, ist gleich der Linie EG, die Linie AE ist aber grösser als die Linie BE. Wir machen nun EH gleich der Linie EA und verbinden H und A. Dann beschreiben wir um H als Mittelpunkt mit der Entfernung HA einen Kreisbogen, er sei AK. Ferner ist die Linie AZ gleich der Linie ZG. Wir machen ZT gleich ZH und schlagen um Z, als Mittelpunkt mit dem Radius ZT, einen Bogen TK

und verbinden K und Z. Dann ist KZ gleich ZH. Die von dem Bogen AK reflectirten Strahlen gelangen nach EZ.

So ist an dem Bogen AB ein zweiter AK angeschlossen und so wird nun weiter fortgefahren.

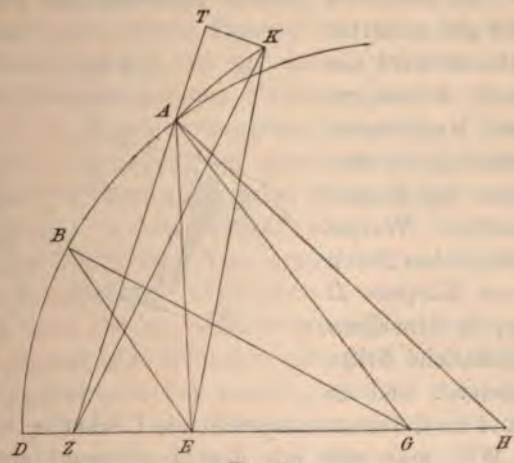


Fig. 1.

Sollen wirklich Brennspiegel construirt werden, so werden Constructionen dieser Art auf einer Reihe $a\,b\,c\,d$ von Stahlblechen ausgeführt, diese entsprechend den Bogen $A\,B\,K$ ausgeschnitten, die an den Bogen anstossenden Ränder derselben der Reihe nach so zu Feilen zugehauen, dass das Blech b eine feinere Feile als a darstellt etc. und mit den Feilen dann auf der Drehbank ein anderes Stück Metall ausgedreht.

Will man eine grosse Erwärmung haben, so braucht man grosse reflectirende Kreise, um diese construiren zu können, hat Ibn al Haiṭam einen Zirkel ersonnen, den er in einer besonderen Abhandlung[1]) folgendermassen beschreibt:

Wir nehmen einen Ring aus Eisen a[2]), dessen innere

1) Diese findet sich in demselben Codex des Indian Office, wie die anderen Schriften von Ibn al Haiṭam als Nr. 16. p. 116—118 (Catalogue of the Manuscripts Indian Office p. 214).

2) Eine Abbildung des Instrumentes gibt die beifolgende, dem Original entsprechende Zeichnung (Fig. 2).

Fläche genau kreisförmig ist und befestigen auf der äusseren Fläche desselben einen Stab d, der in der Verlängerung eines Durchmessers des Ringes gelegen ist. An dem Ende des Stabes werden zwei Stahlspitzen b (von denen nur die eine gezeichnet ist) senkrecht zu der Richtung des Stabes eingesetzt, die gut gehärtet werden. Darauf wird ein Stück Blech A entsprechend zwei Kreisbogen, deren Abstand gleich dem Durchmesser des Ringes ist, geschnitten. Weiter wird ein längliches Stück eines harten Körpers B genommen, in denselben zwei nagelähnliche Stifte s_1 s_2 eingesetzt und in das Blech A zwei ihnen entsprechende Löcher o_1 und o_2 gegebohrt. Will man nun mit dem Instrument einen Kreis ziehen, so schiebt man das Blech A in den Ring, steckt die beiden Stifte in die Löcher desselben, hält den die Stifte tragenden Körper fest und bewegt den Eisenring über die Unterlage. Dann zeichnen die an dem Ende desselben befestigten verticalen Stifte zwei Kreisbogen. Will man mehrere Kreisbogen zeichnen von verschiedenem Durchmesser, so erhält man dieselben mit dem obigen Instrument leicht, indem man zunächst auf einem zweiten Blech zwei Kreisbogen mit dem vorliegenden Instrument zeichnet, dasselbe nach diesen zerschneidet, die Ränder sorgfältig abfeilt und dann über dieses zweite Blech den Eisenring schiebt.

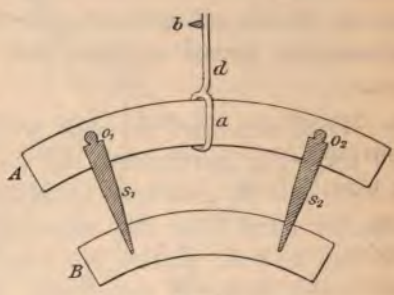


Fig. 2.

4) Wir wenden uns nun zu der Schrift über *Parabolische Brennspiegel.* Ich gebe einen Auszug aus der Einleitung, sowie die einzelnen Propositionen, die sich in der Schrift finden. Eine Wiedergabe der Beweise würde zu weit führen, sie stützen sich alle auf die von Apollonius entwickelten Sätze über Kegelschnitte.

Einleitung. Zu den vorzüglicheren Dingen, die die Alten erfunden haben, gehört die Construction von Brennspiegeln, Spiegeln, die infolge der Reflexion der Strahlen Feuer

erzeugen. Sie gingen dabei in verschiedener Weise vor. Sie fanden, dass ein Lichtstrahl sowohl von einem ebenen, als einem sphärischen Hohlspiegel reflectirt wird und bestimmten die Orte, nach denen er, entsprechend der verschiedenen Gestalt der angewandten Spiegel, reflectirt wird. Sie beweisen, dass nach einem Punkte bei einem ebenen Spiegel nur ein Strahl gelangt, der an einem Punkte reflectirt wird, bei einem Kugelspiegel nur Strahlen, die an einem Kreisumfang auf der Kugel zurückgeworfen werden. Einige suchten Spiegel zu erfinden, bei denen durch Zusammensetzen mehrerer ebener oder sphärischer Hohlspiegel viele Strahlen an einem Punkt vereint würden, sodass die Wärmeentwickelung eine grössere sei. Von denen, die solche Spiegel erfanden, waren berühmt Archimedes und Anthemius und andere als diese Beiden. Bei weiterem Nachdenken über Figuren, an denen eine Reflexion eintreten konnte, kamen sie auf die Kegelschnitte und fanden, dass die Strahlen, welche auf die Oberfläche des Umdrehungsparaboloides fallen und reflectirt werden, alle in ein und demselbem Punkt vereint werden. Dann ist es aber klar, dass das Brennen, das mittelst eines Spiegels von dieser Gestalt hervorgerufen wird, stärker ist als das durch alle anderen Spiegel von abweichender Form erzeugte. Sie haben aber keinen Beweis entwickelt, auch haben sie den Weg, auf dem sie ihn erfanden, nicht hinlänglich genau auseinandergesetzt. Das will ich nun thun und die Construction eines solchen Spiegels beschreiben, nachdem ich vorher die Principien vorausgeschickt habe, auf welche sich die Geometer bei der Construction aller Spiegel stützen. Diese Principien sind das Reflexionsgesetz, das folgendermassen ausgesprochen wird:

Ein Sonnenstrahl geht von der Sonne nach Spiegeln aller Art auf geraden Linien. Alle Strahlen, welche auf ebene Spiegel fallen, werden unter gleichen Winkeln reflectirt. Alle Strahlen, welche auf Hohlspiegel fallen, werden nach gleichen Winkeln von der Tangentialfläche an die betreffende Oberfläche in jenem Punkte zurückgeworfen. Ich (Ibn al Haitam) verstehe darunter, dass der Strahl unter gleichen Winkeln zurückgeworfen wird, dass der auffallende und der zurückgeworfene Strahl mit der Schnittlinie der Ebene durch

den einfallenden und den reflectirten Strahl und der Tangentialebene zwei gleiche Winkel bildet.

Proposition 1. Tragen wir bei irgend einer Parabel auf der Axe von dem Ende derselben aus ein Stück ab, das gleich dem halben Parameter (viertel Brennpunktsdurchmesser) ist, so bildet jede parallel der Axe verlaufende Linie, welche die Parabel trifft und der von dem Schnittpunkt nach dem Endpunkt B des halben Parameters reflectirte Strahl mit der Tangente in dem betreffenden Schnittpunkt gleiche Winkel.

Proposition 2. Dreht man eine Parabel um die festgehaltene Axe bis sie wieder in die Anfangslage kommt, sodass ein Hohlkörper entsteht, so ist die Schnittlinie jeder durch die Axe gelegten Ebene mit jenem Körper eine Parabel.

Proposition 3. Trägt man in irgend einem Hohlparaboloid von dem Scheitel auf der Axe einen halben Parameter ab, so bildet jeder parallel der Axe verlaufende, auf den Hohlkörper einfallende und der nach dem Endpunkt des halben Parameters reflectirte Strahl mit der Tangente an den Hohlkörper gleiche Winkel.

Proposition 4. Stellt man einen parabolischen Hohlspiegel gegenüber der Sonne so auf, dass seine Axe auf die Sonne gerichtet ist, so werden alle Strahlen, die auf seine Fläche fallen, nach einem Punkt reflectirt, der um den halben Parameter von dem Scheitel absteht.

Hieran anschliessend, finden wir eine Beschreibung, wie man sich wirklich parabolische Hohlspiegel herstellt, sowohl solche, die vor, als auch solche, die hinter der reflectirenden Fläche ihren Brennpunkt haben. Die Methode ist ganz analog der von Ibn al Haitam bei der Construction der sphärischen Hohlspiegel gegebenen, mit dem einzigen Unterschied natürlich, dass nicht Kreise auf die zum Ausdrehen dienende Platte gezeichnet werden, sondern Parabeln. Zum Zeichnen der Parabeln dient ein an dieser Stelle nicht näher beschriebenes Instrument, über das er aber, wie er sagt, an anderer Stelle Mittheilungen gemacht. Die Beschreibung eines derartigen

von arabischen Gelehrten construirten Instrumentes ist von F. Wöpcke[1]) mitgetheilt worden.

Fassen wir die von Ibn al Haitam gewonnenen Resultate noch einmal kurz zusammen: Er kennt die Lage des Brennpunktes des Hohlspiegels und ist mit der longitudinalen Abweichung vollkommen vertraut, so vertraut, dass er sie benutzt, um Hohlspiegel zu construiren, die hinter der Kugeloberfläche eine Entzündung hervorrufen, indem er passende ringförmige Stücke aus der Kugeloberfläche schneidet. Bei den parabolischen Hohlspiegeln weiss er, dass dieselben alle Strahlen in einem Punkte vereinen. Er kennt die Eigenschaften der parabolischen Hohlspiegel.

5) Nachdem wir den Inhalt der Schriften Ibn al Haitam's über Hohlspiegel angegeben haben, besprechen wir die Stellung derselben zu den Resultaten, die im Alterthum erzielt worden sind, und zu denen des Abendlandes.

Von den Schriften der Griechen über Optik kommt nur weniges in Betracht. Die Optik und Katoptrik des Euklid, ebenso wie die Optik des Ptolemäus[2]) und des Hero[3]), die fälschlich den Namen des Ptolemäus trägt, behandelt die Probleme immer wesentlich mit Rücksicht auf die Bilder, welche an Spiegeln entstehen, gerade wie das bei der Optik des Alhazen der Fall ist. Den optischen Täuschungen „Fallaciis" wird die Hauptaufmerksamkeit geschenkt.

Indess finden wir am Schluss der Katoptrik des Euklid die älteste Angabe über die Lage des Brennpunktes. Es heisst dort Theorem 31: Von Hohlspiegeln, die der Sonne gegenüber aufgestellt werden, wird Feuer entzündet.

Zunächst wird von zwei Strahlen, die von einem Punkte der Sonne ausgehen, der auf einem verlängerten Radius des Hohlspiegels gelegen ist, und die zu diesem auf beiden Seiten symmetrisch liegen, gezeigt, dass sie sich in einem Punkte der Axe vereinen, der zwischen Mittelpunkt und Spiegel gelegen ist. Damit wäre der Anfang für eine richtige Theorie

1) F. Wöpcke, L'algèbre d'Omar Al Khayyâmî p. 56. Paris, B. Duprat. 1851.

2) L'Ottica di Claudio Tolomeo von G. Govi. Turin 1885.

3) V. Rose, Anecdota graeca. 2. Berlin, Dümmler, 1870. p. 290. und 315.

des Brennpunktes gegeben gewesen. Diese Entwickelung wird aber nicht weiter fortgeführt, sondern offenbar anknüpfend an die ganzen früheren Entwickelungen über die Lage von Bildern, werden die von den verschiedenen Punkten der Sonnenscheibe ausgehenden Strahlen betrachtet, die durch den Mittelpunkt gehen, und gezeigt, dass alle diese Strahlen nach der Reflexion sich in dem Mittelpunkt schneiden und daher dieser als der Brennpunkt aufgefasst. In dem früher betrachteten Punkt würden sich auch streng genommen nur zwei von einem Punkte ausgehende Strahlen schneiden, Euklid oder wer sonst der Verf. sein mag, beachtet eben nicht, dass alle von den verschiedenen Punkten ausgehenden Strahlen, die auf einen Punkt des Spiegels fallen, als parallel zu betrachten sind (vgl. oben). Ich glaube aber nicht, dass der hier von dem Verf. begangene Irrthum ein Argument gegen die Autorschaft Euklid's abgeben kann, da die Schlussweise an sich durchaus richtig ist.

Eine Schrift über Brennspiegel ist uns von Diokles bekannt, das Werk selbst ist bis auf wenige in Schriften des Eutokius aufbewahrte Fragmente verloren gegangen.[1]) Es soll sich eine arabische Uebersetzung im Escurial[2]) finden, von der freilich Heiberg wohl mit Recht meint, dass sie nur die betreffenden Fragmente enthalte. Indess wissen wir, dass die Araber eine Schrift des Diokles über Brennspiegel kannten, seine Schrift wird von Mohammed Ibn Ibrahim Ibn Said al Ansari als eine der besten ihrer Art bezeichnet, und von ihm bemerkt, Diokles habe die Brennspiegel auf einen hohen Grad vervollkommnet.

Der mathematische Apparat, der in den von Heiberg herausgegebenen Fragmenten des Diokles enthalten ist, ist übrigens ein so complicirter, dass man wohl schliessen kann, dass die von ihm behandelten Probleme schon ziemlich schwierige waren.

Das Wesentliche für die uns interessirende Frage ist aus dem Alterthum in einem Fragmentum mathematicum

1) Archimedis opera ed. Heiberg **3.** p. 78. 152. 188; Lipsiae, Teubner, 1881.

2) M. Casiri, Bibliotheca arabico-hispana Escurialensis **1.** p. 382.

Bobiense enthalten, das nacheinander von Belger[1]), Wachsmuth und Cantor[2]) und Heiberg[3]) behandelt worden ist, sowie in einem von Westermann[4]) herausgegebenen Anthemiusfragment.

Aus diesen Bruchstücken geht hervor, dass die Alten schon die Eigenschaft der parabolischen Brennspiegel kannten, die Sonnenstrahlen in einem Punkte zu vereinen, und dieselbe wohl auch schon zu diesem Zweck benutzt haben. Der am Schluss des Fragmentum Bobiense sich auf sphärische Hohlspiegel beziehende Abschnitt weicht aber in Fassung und Art der Behandlung weit von der arabischen Darstellung ab.

Er spricht im Wesentlichen das Folgende aus. Wir haben einen sphärischen Hohlspiegel, dessen Axe nach der Sonne gerichtet ist, ihr Pol sei B, wir construiren in denselben die Seite des eingeschriebenen Quadrates, die senkrecht zur Axe steht. Sie schneide die Axe in dem Punkte E, den Kreis in den Punkten A und G. Alle Strahlen, die auf dem Kreisbogen BG reflectirt werden, treffen die Axe in Punkten, die zwischen E und dem Halbirungspunkt des Radius liegen.

Dies würde in gewisser Hinsicht mit dem p. 117 angeführten Resultat Ibn al Haiṯam's übereinstimmen, nur dass bei ihm die Sache viel allgemeiner gefasst ist.

Wir sehen also gegenüber den uns aus der Zeit der Griechen bekannten Thatsachen von den Arabern in der Lehre von den Brennspiegeln Fortschritte gemacht. Nicht ausgeschlossen ist natürlich, dass nicht noch Schriften der Griechen gefunden werden, aus denen ersichtlich ist, dass sie den Arabern noch weiter vorgearbeitet haben, es scheint dies sogar nach den Bemerkungen Ibn al Haiṯam's, in der Schrift über parabolische Hohlspiegel wahrscheinlich. Jedenfalls lehren die umfangreichen Schriften desselben, dass er mit äusserster Energie die früheren Errungenschaften zu durchdringen suchte und dieselben durch neue

1) Chr. Belger, Hermes. **16.** p. 261. 1881.
2) C. Wachsmuth und M. Cantor, Hermes. **16.** p. 627. 1881.
3) J. L. Heiberg, Schlömilch 2. S. **28.** Histor. Abthlg. p. 121. 1883.
4) Westermann, *Παραδοξόγραφος*. p. 157. Brunsvigae 1839. G. Westermann.

und neue Beweise, durch Erweiterung auf verschiedene Probleme zu einem sicheren Ergebniss der Wissenschaft machen wollte.

6) Für uns das Wichtigste ist, dass das Abendland aus den beiden Tractaten des Ibn al Haiṭam jedenfalls einen grossen Theil, wenn nicht seine ganze Kenntniss von dem Wesen der Brennspiegel geschöpft und nicht direct aus den griechischen Quellen.

Die Schrift über die parabolischen Hohlspiegel ist schon früh aus dem Arabischen in das Lateinische übersetzt worden. Hr. Heiberg hat in einer von Hrn. V. Rose in Rom aufgefundenen Handschrift das Autograph dieser Uebersetzung von Wilhelm von Morbeck[1]) erkannt. Dieselbe ist in einer Reihe von späteren Handschriften in verschiedenen Bibliotheken vorhanden.

Von besonderem Interesse ist für uns auch, dass Wilhelm von Morbeck ein naher Freund des Optikers Vitello (Witelo) ist, der von ihm in der Vorrede zu seiner Optik[2]) spricht. Dort heisst er in der gedruckten Ausgabe Guilelmus de Morbeta. Witelo hat, wie schon bisher bekannt, einen grossen Theil seiner Kenntnisse aus der grossen Optik Ibn al Haiṭam's geschöpft; die neuen Durchforschungen Ibn al Haiṭam's lassen uns aber erkennen, dass auch noch andere Theile seiner Schrift jedenfalls unter arabischem Einfluss entstanden sind.

Die lateinische Uebersetzung der Parabolischen Hohlspiegel hat mir in der Abschrift des Hrn. Heiberg vorgelegen, eine Vergleichung mit dem arabischen Original hat eine vollständige Uebereinstimmung beider gezeigt. Sie trägt noch manche Spuren ihres arabischen Ursprunges,

1) Dieser Wilhelm von Morbeck hat eine grosse Anzahl arabischer naturwissenschaftlicher Arbeiten in das Lateinische übersetzt, aus denen die Gelehrten des Mittelalters eine Fülle von Anregung geschöpft haben. Seine Uebersetzungen sind durchaus nicht schlecht, wie sich an der Schrift über die parabolischen Hohlspiegel controlliren lässt, trotzdem ihm Roger Baco den Vorwurf macht, „omnes translationes factas promisit immutare et novas cudere varias, sed eas vidimus et scimus esse omnino erroneas et vitandas“ (Roger Baco, opera inedita edidit Brewer, London 1859. **1.** p. 472).

2) Vitellonis Opticae libri decem instaurati etc. a F. Risner Basiliae.

die Parabel wird Mukefi genannt. Auch sonst kommen zum Theil verderbte arabische Worte vor. Eine Publication der lateinischen Uebersetzung von Hrn. Heiberg wird später erfolgen. In den Ueberschriften oder Randbemerkungen der verschiedenen Handschriften wird sie verschiedenen Verfassern zugeschrieben [1]). Die Vergleichung mit dem arabischen Original löst natürlich jeden Zweifel.

Eine abgekürzte Redaction unserer Schrift finden wir in der Schrift: Antiqui scriptoris libellus de speculo comburenti concavitatis parabolae [2]), von der schon der Herausgeber vermuthet, dass sie arabischen Ursprungs sei. Sie enthält einen Auszug aus der Einleitung des Originales und die vier Propositionen; dagegen fehlt die Beschreibung der Vorrichtung zur Herstellung des Spiegels. Dieselbe ist sehr selten. Ich verdanke den Bemühungen des Hrn. Pater Delsaulx in Löwen die Auffindung eines Exemplars derselben in der dortigen Bibliothek, wofür ich ihm den besten Dank sage.

Ein Schriftchen ähnlichen Inhalts findet sich nach Hrn. Heiberg unter anderen Abhandlungen in dem Cod. 206 der Bibliotheca Veronensis capitularis.

Wir finden Ibn al Haitam's Betrachtungen wieder in den letzten Abschnitten des achten Buches der Optik von Wîtelo, wo von den parabolischen Hohlspiegeln die Rede ist.

Unsere Schrift wird vielfach im Mittelalter benutzt und erwähnt, so von Johannes Peckham, Erzbischof von Canterbury, 1228—1291 (Perspectiva communis lib. II. Prop. 54), der von Concavspiegeln spricht, die nach der im Buch über Brennspiegel angegebenen Methode hergestellt sind und die alle Strahlen in einen Punkt vereinen.

Am ausführlichsten behandelt Roger Baco den parabolischen Hohlspiegel am Schluss seiner Schrift De speculis [3]) p. 202, die sich wohl ganz auf arabische Quellen stützt.

1) vgl. z. B. M. Curze, Schlömilch z. S. 28. Hist. Abth. p. 12. 1883. M. Steinschneider, ibid. p. 104. 1886.

2) Die Schrift ist zusammen mit der Uebersetzung des Opus quadripartitum von Ptolemäus und einer Abhandlung de Sectione Conica von A. Gogava Graviensis in Löwen 1548 gedruckt.

3) Diese Schrift ist angehängt an die Perspectiva, herausgegeben von Combach.

Darauf weist schon das Vorkommen des Wortes Mukeſi hin, die Beschreibung der Herstellung des Spiegels ist analog der arabischen. Ebenso wie die Araber beschreibt er die aus einem ganzen Paraboloid und einem Ringe eines solchen gebildeten Spiegel. Der ganze Charakter der Schrift Baco's ist aber ein anderer. Man fühlt, wie gleichsam der Stoff, mit dem seine Vorgänger zu ringen hatten, ihm schon ein vertrauter ist. Roger Baco erwähnt auch sonst die Schrift,[1]) so in Specula mathematica distinctio 2, cap. 2 ed. Combach p. 20 bis 21. Opus tertium cap. 36 edit. Brewer. p. 116.

Auf Baco stützten sich dann die späteren Forscher Europas.

Cardanus[2]) kennt die Spiegel auf Grund von Nachrichten, die ihm aus Schriften des Maurolycus durch eine Notiz bei Conradin Gessner bekannt geworden sind, weiter beschreibt dieselben sehr ausführlich J. B. Porta in seiner Magia naturalis.

Regiomontanus berichtet in seinem Schreiben an M. Christianus: „Ich besitze einen ringförmigen, aus einem parabolischen Stück gefertigten archimedischen Spiegel, dessen grösserer Umfang etwa fünf Fuss, dessen kleinerer Umfang drei Fuss und dessen Tiefe zwei Fuss beträgt. Bei diesem Spiegel liegt der Brennpunkt etwa einen Fuss hinter der kleineren kreisförmigen Oeffnung.“[3])

Ebenso wie für die parabolischen Hohlspiegel die Arbeiten Ibn al Haitam's dem Abendland als Ausgangspunkt dienten, so waren sie ist es auch für die Sphärischen.

Freilich kennen wir hier keine Uebersetzung der Schrift über die sphärischen Hohlspiegel, wir sehen aber überall ihren Einfluss hervortreten. So steht Roger Baco, dem man gewöhnlich die Entdeckung der Längsabweichung[4]) zu-

1) Auf die so schwierige Frage nach der Zusammengehörigkeit der verschiedenen Theile der einzelnen Schriften Baco's einzugehen, ist hier nicht der Ort. Vgl. hierzu E. Charles, R. Bacon. Bordeaux, Gounoui Chou 1861. In späterer Zeit werden parabolische Hohlspiegel noch oft erwähnt.

2) Cardanus, De Subtilitate lib. 4.

3) J. E. Müller, Auserlesene mathematische Bibliothek. Nürnberg 1820. p. 4.

4) Dass nur die von einem Kreise reflectirten Strahlen in einem Punkt

schreibt, auf den Schultern seiner arabischen Vorgänger. Er vergleicht auf das Eingehendste die Stärke der Wärme in dem Mittelpunkt eines Spiegels, der nach Euklid den Brennpunkt darstellt, und in dem wirklichen Brennpunkt, wie er sich unter zu Grundelegung der Ansicht ergibt, dass alle Strahlen, die von der Sonne kommen, von einem Punkte des Spiegels wie ein einziger Strahl reflectirt werden. Hier zeigt sich der Unterschied des rein geometrisch denkenden Ibn al Haitam und des auch philosophisch forschenden Roger Baco, der höhere Gesichtspunkte in die Betrachtung einzuführen sucht.

Wîtelo bespricht die sphärischen Brennspiegel lib. 8. prop. 68 und lib. 9. prop. 37; an beiden Stellen lassen sich Beziehungen zu unserer arabischen Schrift erkennen.

Sehr eigenthümlich ist, dass weit später Joh. Bap. Porta[1]) (1538—1615) genau wie Ibn al Haitam verfährt, da, wo er die Orte, nach denen die Sonnenstrahlen bei einem sphärischen Hohlspiegel reflectirt werden, aufsucht.

Es werden die Strahlen die im Abstand der Seite eines regelmässigen Sechsecks und Achtecks vom Pol den Kreis treffen, untersucht, für die Strahlen, die mehr als die Seite eines Sechsecks vom Pol abstehen, gezeigt, dass sie ausserhalb der Kugel die Axe treffen, der Satz aufgestellt, dass je kleiner der Abstand des Einfallspunktes des Strahles von dem Pol ist, er umso näher nach dem Mittelpunkt reflectirt wird, und dass keine Linie bei dem Hohlspiegel nach einem Punkte reflectirt wird, der mehr als $^1/_4$ des Durchmessers vom Pol absteht, etc. Es lässt diese Uebereinstimmung fast mit Sicherheit vermuthen, dass er die Schrift Ibn al Haitam's gekannt. Die rückwärts brennenden Spiegel bespricht er in der Magia naturalis.

7) Zum Schluss noch eine kleine Bemerkung, welche die Frage, ob Roger Baco Teleskope mit Linsen gekannt habe,

---

der Axe sich schneiden, finden wir bei Roger Baco ausser in seiner Schrift De speculis vermerkt in Specula mathematica distinctio 2. cap. 2. ed. Combach p. 20. Die Thatsache wird weiter erwähnt von Johannes Peckham (Perspectiva communis lib. 2. prop. 54), ebenso bei Maurolycus de lumine et umbra theorema 35.

1) De refractione lib. II. prop. I.

und ob man überhaupt aus seinen Schriften auf etwas Derartiges schliessen kann, lösen dürfte.

Hierauf bezügliche Stellen finden sich in seinem Briefe De secretis operibus artis et naturae et de nullitate magiae. Cap. V.[1]) und im Opus minus.[2]) Er spricht 1) zunächst von „perspicua specula", die dazu dienen, ein Ding mehrfach erscheinen zu lassen, dann 2) man kann auch perspicua bilden, sodass sehr weit entfernte Dinge sehr nahe und umgekehrt erscheinen, sodass wir aus unglaublicher Entfernung die kleinsten Buchstaben lesen können. So soll Julius Cäsar von der Küste Galliens aus durch ungeheure Spiegel (specula) die Ausdehnung und Lage der Lager und Städte Brittaniens erkannt haben . . . .

3) Zu den höheren Aufgaben der Herstellung gehört, dass durch verschiedene Bildungen (figuratione) und Reflexionen die Strahlen in jeder beliebigen Entfernung vereint werden, sodass sie jeden ihnen entgegen gehaltenen Gegenstand verbrennen. Dies beweisen die nach vorn und rückwärts brennenden Spiegel (comburentia perspicua), wie es zuverlässige Verfasser in ihren Werken beschreiben.

Der erste Abschnitt soll nach dem Herausgeber Hrn. Brewer von magic mirors, der zweite von glasses of different focal powers, der dritte von burning glasses handeln.

Gerade der dritte mit den nach vorn und rückwärts brennenden Spiegeln, zeigt deutlich, dass hier perspicua als Spiegel zu fassen ist. (Hr. Brewer hat denselben Irrthum begangen bei der Uebersetzung aus dem Lateinischen, wie Hr. Loth bei der aus dem Arabischen). Gerade wie das arabische Wort für Spiegel ein Instrument zum Sehen bedeutet, so ist dies auch hier mit perspicuum der Fall.

Roger Baco hat danach weder Teleskope mit Linsen gekannt, noch geahnt.

---

1) R. Baco, Opera ed. Brewer p. 536.
2) ibid. p. 116.

IX. *Verdampfungscalorimeter; von F. Neesen.*

Vielfache Versuche mit dem Bunsen'schen Eiscalorimeter legten mir den Wunsch nahe, ein Calorimeter von derselben Bequemlichkeit und Genauigkeit zu haben, welches auch in der wärmeren Jahreszeit ohne Aufwand von grösseren Unterhaltungskosten zu benutzen ist. Bei Benutzung des Bunsen'schen Calorimeters ist ein grosser Eisverbrauch unumgänglich. Ich versuchte daher den Uebergang aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand an Stelle des Schmelzens zu verwenden, nachdem eine beabsichtigte andere Wahl der schmelzenden Substanz im Bunsen'schen Calorimeter an äusseren Gründen gescheitert war. Da die Volumenänderung beim Verdampfen erheblich grösser wie die beim Schmelzen ist, so knüpfte sich zugleich die Hoffnung an, die calorimetrischen Messungen auch auf solche Wärmeentwickelungen auszudehnen, welche wegen ihrer Kleinheit dem Eiscalorimeter entgehen.

Vereinzelte Versuche, das Verdampfen, bezüglich Verdichten von Dampf zu calorimetrischen Versuchen zu benutzen, waren schon, wie ich nachträglich erfuhr, bekannt geworden oder wurden während der Anstellung meiner Versuche veröffentlicht. Bunsen[1]) und Joly[2]) bestimmen die auf einen abgekühlten Körper niedergeschlagene Dampfmenge und berechnen daraus die specifische Wärme desselben. Die Volumenänderung bei der Dampfbildung zu benutzen ist von Rosenthal[3]) versucht worden. Derselbe hatte seine Anordnung so getroffen, dass die Wärme, welche ein erhitzter Körper abgab, Aether, der unter Atmosphärendruck stand, verdampfte. Die Schwierigkeit, den betreffenden Apparat stets genau auf der dem wechselnden äusseren Drucke entsprechenden Siede-

1) Bunsen, Wied. Ann. **31.** p. 1. 1887.

2) Joly, Proc. Roy. Soc. **41.** p. 352.

3) Rosenthal, Arch. f. Anat. u. Phys. Phys. Theil. 1878 p. 349. Herrmann, Handbuch der Physiologie. **4.** Th. II. p. 315.

temperatur zu halten, wird wohl der Grund sein, dass dieser Vorschlag nicht weiter verfolgt ist.

Ueber die von mir gewählte Anordnung habe ich kurz in den Verhandlungen der physikalischen .Gesellschaft in Berlin 1887, p. 87 und 1888, p. 73 berichtet. Eine genauere Beschreibung des benutzten Apparates, der bei Benutzung desselben zu beachtenden Umstände und einige Messungen zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode gebe ich im Folgenden erst jetzt, weil ich erst jetzt glaube, den Apparat ganz in der Hand zu haben. Mit der überaus grossen Empfindlichkeit steigen auch die Fehlerquellen, deren Aufsuchung und Beseitigung daher viel Zeit und Mühe gekostet haben.

Die Grundidee ist folgende. Zwei möglichst gleichgrosse Gefässe, welche durch eine Capillare miteinander verbunden, sonst geschlossen sind, enthalten eine Flüssigkeit von hoher Dampfspannung, z. B. Aether. In der Capillare befindet sich ein die Gefässe trennender Aethertropfen. Wird nun eine Stelle des einen Gefässes erwärmt, so wird dort flüssiger Aether verdampft. Durch die eintretende Volumenvergrösserung wird der Abschlusstropfen in der Capillaren verschoben und die Grösse dieser Bewegung ist ein Maass für die an das Calorimeter abgegebene Wärme. Da die Gefässe zugeschmolzen sind, so ist die Thätigkeit des Apparates von dem äusseren Luftdruck unabhängig, da ferner Temperaturänderungen auf beide Gefässe in derselben Weise einwirken, so werden geringe Schwankungen der äusseren Temperatur keinen wesentlichen Einfluss ausüben. Nach mehrfachen Versuchen habe ich die folgende Ausführungsform als die zweckmässigste gefunden.

Beschreibung des Apparates.

In ein weites Glasgefäss A (Fig. 1) ist wie bei dem Bunsen'schen Calorimeter ein Rohr b eingeschmolzen, letzteres zur Aufnahme des Untersuchungskörpers bestimmt. Durch ein möglichst hoch angeschmolzenes Rohr B steht A in Verbindung mit einer Capillaren D. Letztere geht zunächst etwas in die Höhe, biegt dann um, geht 1 dcm herunter und verläuft weiter horizontal bis D_1; dort kommt

erst wieder eine 1—2 cm hohe Biegung nach oben und dann führt die Capillare in derselben Weise zurück, wie sie vorher verlief, zu einem zweiten Gefäss *A* (Fig. 2). An *B* ist der Stutzen *C* zum Einfüllen von Aether angesetzt. Im Inneren von *A* ist über *b* eine Röhre *a* aus dünnem Kupferblech geschoben, welche von einer dicken, aber locker liegenden Lage *c* von gutem Docht umgeben wird. Dieser Docht taucht mit seinen Enden in den flüssigen Aether und saugt sich mit demselben voll. Er hat einmal den Zweck, das Rohr *b* ganz mit flüssigem Aether zu umgeben und ferner den Siedeverzug zu verhindern. Ein Kupferdraht *d* wird in mehreren Windungen um den Docht *a* geschlungen, daran angelöthete Platindrähte sind in dem seitlichen Stutzen *i* eingeschmolzen.

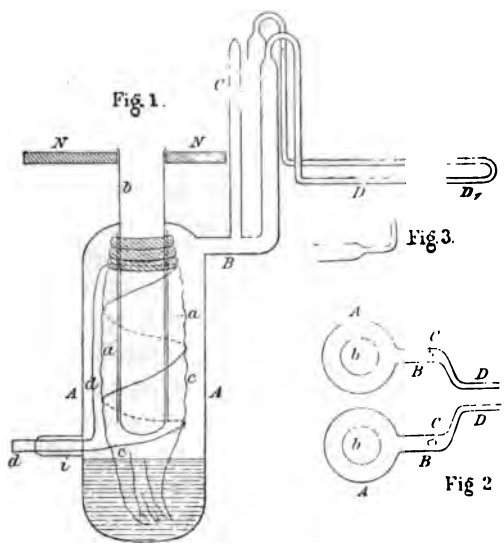


Fig. 3.

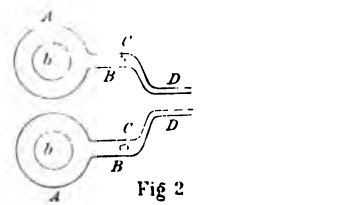


Fig. 2

Beide Gefässe werden in dasselbe Brett *N* eingekittet, welches dazu dient, das Calorimetergefäss in einem Halter fest zu klemmen. Zwischen den beiden horizontalen Armen der Capillaren kommt eine Papierscala zu stehen, sodass beide zugleich beobachtet werden können.

Bei der Anfertigung wird zunächst Rohr *a* zusammengerollt und mit dem Dochte und dem Drahte *d* umgeben; sodann schmilzt man *b* in *A* ein, setzt an *A* die Rohrenden *B* und *i*. Nachdem der Boden von *A* abgesprengt ist, wird die Röhre *a* über *b* geschoben, die Platinenden des Drahtes *d* durch den Stutzen *i* gezogen und dann das untere Ende von *A* zugeschmolzen. Nachdem von *i* aus die Drahtenden in den

unteren Theil von *A* gedrückt sind, findet der Verschluss von *i* statt. Bei der hierauf folgenden Verbindung zweier dergestalt hergestellten Apparate durch die zuvor in der richtigen Weise gebogenen Capillare ist vor allem darauf zu achten, dass die Verbindung des weiteren Rohres *B* mit der Capillaren an einem nach unten abfallenden Theil der Capillaren geschieht. Würde man diese Verbindung in den horizontalen Theil legen, wie es Fig. 3 zeigt, so würde der sich verdichtende Aetherdampf nicht abfliessen, sondern die Capillarenöffnung verschliessen. Es ist ferner darauf zu achten, dass in der Capillaren, etwa dort, wo zwei Stücke zusammengesetzt sind, keine wesentlichen Querschnittsänderungen vorhanden seien, weil solche stets wegen Festhalten von Aethertropfen sehr störend wirken. Nachdem die Gefässe *A* von *C* aus ganz mit Aether gefüllt sind, werden sie in ein theilweise mit Wasser gefülltes Blechgefäss so eingehängt, dass die Längsaxe von *A* horizontal liegt. Nach Umhüllung von *A* mit einem kaltnassen Tuche ziehe ich die Röhre *C* aus, biege die ausgezogenen Theile um und lasse die offenen Enden derselben nebeneinander in ein Gefäss mit kaltem Wasser tauchen. In dem letzteren verdichtet sich der beim Erhitzen des Blechkastens gebildete und aus *C* ausströmende Aetherdampf. Um alle Luft auszutreiben, lässt man die Gefässe durch Eintauchen der Enden von *C* in Aether und Abkühlen sich wieder mit Aether füllen und siedet letzteren nochmals. Ist schliesslich nur noch die gewünschte Aethermenge vorhanden, so erfolgt das Abschmelzen von *C*, indem zunächst die offenen Enden von *C* in ein Näpfchen von Quecksilber getaucht und die Gefässe *A* langsam abgekühlt werden. Steigt das Quecksilber in *C* auf, so kann man gefahrlos abschmelzen, weil der höhere atmosphärische Luftdruck das weich gewordene Glas zusammendrückt. Diese Verschlussart dürfte sich bei der Herstellung von Libellen empfehlen.

Nach dem Einspannen in einen Halter ist es zweckmässig, an der Papierscala, die hinter den Capillaren steht, kleine Nägel in einer Linie anzubringen und an diese die Capillare mit dünnem Drahte anzubinden, damit verticale Durchbiegungen derselben vermieden werden. Diese stören wegen

der Bewegung des Abschlusstropfens, welche an geneigten Theilen der Capillaren durch die Schwere bewirkt werden.

Um diesen Tropfen zu bilden, versuchte ich zuerst Aetherdampf durch Aufträufeln von Aether oder Bestreichen mit einem in Aether getauchten Pinsel in den Capillaren zu verdichten. Das geht auch ganz gut. Indessen sind die so gebildeten Tropfen nur selten zu benutzen, weil sie sich in einem labilen Spannungszustande befinden. Kommen sie an etwas wärmere Stellen der Capillaren, so zerreissen sie plötzlich explosionsartig. Es möge noch hervorgehoben werden, dass die Verdichtung des Aetherdampfes in der Capillaren durch ganz geringe Luftmengen verhindert werden kann, sodass die Leichtigkeit, mit welcher solche Tropfen entstehen, sich als ein Anzeichen dafür benutzen lässt, wieviel Luft noch vorhanden ist.

Bei Capillaren von 2 mm Durchmesser gelingt die Herstellung von dauernden Abschlusstropfen durch Abkühlen besser, wie bei engeren. Indessen ziehe ich durchweg vor, den Abschlusstropfen durch Neigen des ganzen Apparates in die Capillare aus dem Gefäss *A* einfliessen zu lassen. Der hierdurch gebildete Flüssigkeitsfaden wird stets zu lang sein. Um ihn zu verkürzen, kann man eine Stelle der Capillaren erwärmen, sodann durch Abkühlen von *B* oder *C* mittelst verdunstendem Aether den Faden nach der erwärmten Stelle ziehen, wo er zunächst zu verdampfen anfängt und dann explodirt. Von den vielen hierbei gebildeten Tropfen lassen sich die überschüssigen wieder durch Abkühlen von *B* oder *C* in das Gefäss *A* zurückziehen. Mehrere kleine Tropfen kann man zusammenbringen, indem man den zwischen ihnen befindlichen Rohrtheil abkühlt und gleichzeitig durch geeignetes vorsichtiges Abkühlen die Tropfen in die Capillaren hineinzieht.

Die verticale Aufbiegung der Capillare *D* ist angebracht, um zu verhüten, dass der nach Wunsch ausgefallene Aethertropfen in das Gefäss *A* zurückfliesst. Das würde ohne jene Aufbiegung geschehen, weil eine absolute Temperaturgleichheit der beiden Gefässe *A* nicht zu erreichen ist und deshalb stets Aether aus dem wärmeren in das kältere Gefäss destillirt. Tritt der Tropfen in den verticalen Theil

der Capillaren, so wird hierdurch der Druck in dem wärmeren Gefässe *A* vermehrt, in dem anderen vermindert, sodass die dadurch bewirkte Aenderung der Siedetemperatur das weitere Ueberdestilliren verhindert.

Die Gefässe sind durch Doppelschirm vor Luftzug zu schützen. Eine enge Umhüllung mit dichtem Tuch erwies sich nicht als zweckmässig. Die Theile *B*, *C* sind gleichfalls durch Papierumhüllung, resp. Watte zu schützen. Die Rohre *bb* dürfen aus dem Brett *N* nicht hervorragen, oder es muss über *N* noch ein Schutzschirm gelegt werden, welcher nur Oeffnungen zum Einwerfen des Versuchskörpers in *b* hat. Beachtet man diese Vorsichtsmassregeln nicht, so ergeben sich aus den durch die Bewegungen des Experimentators beim Einwerfen des Versuchskörpers hervorgerufenen Luftströmungen sehr erhebliche Fehler. Die Versenkung der Gefässe *A* in ein Wasserbad zeigte sich nicht als zweckmässig.

Das Rohr *b*, welches den erwärmten Versuchskörper aufnehmen soll, wird mit Wasser oder einer anderen den Wärmeaustausch mit dem Calorimeter vermittelnden Flüssigkeit gefüllt. Man darf nicht zu wenig Wasser nehmen, weil sonst ein Theil der von dem Wasser aufgenommenen Wärme durch Abgabe an die Luft verloren geht. Um den erwärmten Körper nach dem Versuch wieder bequem entfernen zu können, ist entweder in *b* dauernd ein kleines an einem Glasstiel befestigtes Körbchen — nicht aus Metall — einzulassen, oder es wird der Versuchskörper mittelst eines an einer Stricknadel befestigten Stück Wachs herausgeholt.

Die Verschiebungen des Abschlusstropfens, welche durch die nach Einwurf des Versuchskörpers vor sich gehende Dampfentwicklung bewirkt wird, mussten von weitem beobachtet werden, weil durch die Körperwärme bei Annäherung an die Capillare ganz bedeutende Bewegungen des Tropfens bewirkt werden. Ich benutze dabei ein Opernglas. Ebenso störend ist eine veränderliche Helligkeit des beleuchtenden Tageslichtes. Jede vorüberziehende Wolke macht sich bemerkbar. Daher war ich gezwungen, den grössten Theil der Beobachtungen im verdunkelten Zimmer, bei der Beleuchtung einer weit abstehenden Gaslampe zu machen, deren Strahlen durch eine vorgesetzte matte Glasscheibe zerstreut wurden.

Ausserordentlich störend ist die freiwillige Bildung von kleinen Tropfen, welche von einer allmählichen Verdichtung des Aetherdampfes an den Wänden der Capillaren herrührt. Es tritt dieses namentlich dann ein, wenn die Temperatur der Gefässe *A* höher ist wie die der Capillaren. Eine solche Verdichtung zeigt sich sofort dadurch an, dass die vorher regelmässige Bewegung des Tropfens plötzlich verlangsamt wird, resp. ganz aufhört. Etwas verhindern lässt sich dieser lästige Umstand durch Abkühlen der Gefässe. Doch liegt es ja in den Bedingungen des Apparates, dass der von dem sich bewegenden Abschlusstropfen vorgeschriebene Aetherdampf an einer Stelle verdichtet werden muss, und dies geschieht theilweise in den Capillaren, besonders wenn merkliche Querschnittsänderungen vorhanden sind, welche daher, wie schon oben erwähnt wurde, vermieden werden müssen.

Die Neigung zur Tropfenbildung scheint bei warmer Witterung besonders vorzuwalten, sodass ich mich bei den in der letzten Zeit angestellten Versuchen genöthigt sah, eine weite Capillare von 2 mm Durchmesser zu nehmen. Die schädliche Tropfenbildung fällt dann weg, allerdings leidet auch sehr die Empfindlichkeit.

Eigenbewegung des Abschlusstropfens.

Um die Bewegung des Abschlusstropfens, welche aus der ungleichen Temperatur der beiden Gefässe *A* herrührt, zu regeln und gleichzeitig den Tropfen an jede gewünschte Stelle der Capillaren zu bringen, ist um den Docht der Draht *d* gelegt. Durch diesen wird ein schwacher Strom geschickt, welcher durch seine erwärmende Wirkung den anhaftenden Aether verdampft. Durch Veränderung dieses Stromes kann man mehr oder weniger Aether verdampfen und so den Abschlusstropfen rascher oder langsamer verschieben. Will man den Aethertropfen nur an eine andere Stelle bringen, so kann man ausser dieser Erwärmung noch Abkühlung der Theile *C* oder *B* durch Befeuchten mit Aether anwenden. Es kann auch eine solche Abkühlung dauernd angewendet werden, indem man um den aus dem Gefäss *A* austretenden Draht *d* einen Docht oder etwas Fliesspapier wickelt, welche in

Alkohol oder Wasser tauchen, und die Verdunstungskälte dieser Flüssigkeiten durch *d* in das Innere des Apparates übertragen.

Um zu zeigen, in welcher Weise die Eigenbewegung durch die Stromerwärmung beeinflusst wird, gebe ich folgende Tabelle. Die Capillare hatte einen Durchmesser von 1 mm. Der Strom wurde erzeugt von 2 Daniell. Spalte 1 enthält die Nummer des Versuchs; Spalte 2 den Widerstand des Stromkreises; Spalte 3 die Ablesungszeiten; Spalte 4 die abgelesenen Zahlen für das eine Ende des Abschlusstropfens; Spalte 5 die Unterschiede als Vielfache der verflossenen ganzen Minuten.

Die Länge des Tropfens betrug 48 mm.

Tabelle I.

1	2	3	4	5
St. 47 Nr. 4	5,4 S.-E.	11^h 0′	349	
		3	422	3 × 24
		6	491	3 × 23
		8	549	2 × 29
		9	598	1 × 49
	5,9 „	11	652	2 × 27
		12	666	1 × 14
		13	666	0
		15	662	−2 × 2
		17	655	−2 × 3,5
		19	649	−2 × 3

Bei 5,4 S.-E. betrug die Eigenbewegung in der Minute 24 bis 27 Scalentheile (auf den unregelmässigen Werth zwischen 491 und 598 wird nachher noch eingegangen werden). Eine Vermehrung des Widerstandes um 0,5 S.-E. bewirkte, dass die Wirkung der Stromerwärmung durch die sonst vorhandenen Einflüsse überwunden wurde, sodass der Ausschlag in der Minute von 25,5 auf −3 überging.

Die Tabelle zeigt, dass durch die Stromwärme der Tropfen in gleichen Zeiten um gleichviel bewegt wird, wie es ja auch sein muss, dass ferner nach Aenderung der Stromintensität etwa 4 Minuten ($11^h11'$ bis $11^h15'$) verlaufen, ehe der neue stationäre Zustand eingetreten ist.

Ganz geringe Stromschwankungen haben oft einen Einfluss, der erheblich ins Gewicht fällt; so machten sich Erschütterungen des Tisches, auf welchem die Elemente standen, sehr bemerkbar. Diese Störung fiel weg, als die Elemente auf den Boden gestellt wurden und als ich an Stelle der Daniell'schen Zellen ein Accumulatorelement benutzte.

Auf die Bewegung des Tropfens ist noch ein Umstand von erheblichem Einfluss, welcher sich in der Reihe der vorigen Tabelle zwischen den Scalentheilen 491 und 598 bemerkbar macht.

An einigen Stellen der Capillaren wird die Bewegung stets rascher. Um dies unter verschiedenen Verhältnissen zu zeigen, enthält die folgende Tabelle drei Beobachtungsreihen mit verschiedenen Geschwindigkeiten der Tropfenbewegung. Die Spalten haben dieselbe Bedeutung wie vorher. Die verschiedenen Geschwindigkeiten wurden durch Aenderung der Stromintensität erzielt.

Tropfenlänge 48 mm.

Tabelle II.

1	3	4	5	1	3	4	5	1	3	4	5
Nr. 43	34,5′	685	19	Nr. 48	22,5′	621	8	Nr. 47	58′	307	9
	35	666	23		23	613	7		58,5	316	10
	35,5	643	21		23,5	606	7		59	326	4.12,25
	36	622	21		24	599	5		1	375	4.11,75
	36,5	601	16		24,5	594	5		3	422	4.11,5
	37	585	20		25	589	7		5	468	12
	37,5	565	32		25,5	582	5		5,5	480	11
	38	533	39		26	577	8		6	491	11
	38,5	494	29		26,5	569	6		6,5	502	13
	39	465	29		27	563	13		7	515	13
	39,5	436	30		27,5	550	27		7,5	528	21
	40	406	28		28	533	21		8	549	28
	40,5	378	29		28,5	512	13		8,5	577	21
	41	349	2.29,5		29	499	11		9	598	13
	42	290			29,5	488	9		9,5	611	14
					30	479	9		10	625	14
					30,5	470	9		10,5	639	13
					31	461	7		11	652	
					31,5	454	8				
					32	446	10				
					32,5	436					

Zwischen 570 und 480 tritt bei jeder dieser Reihen eine bemerkenswerthe Aenderung in der Geschwindigkeit ein. Die Erklärung dieser constanten Unregelmässigkeit ist in dem ungleichförmigen Querschnitt der Capillaren zu suchen. Ist letztere an einer Stelle merklich conisch, so muss durch die Capillarwirkung zwischen Glas und Aether eine neue Bewegungsursache hinzutreten. Bei einem mit Alkohol gefüllten Calorimeter war diese Störungsursache so gross, dass ich überhaupt keine Messungen mit demselben anstellen konnte. Je weiter die Capillare, desto geringer dieser Einfluss. So bin ich bei den Capillaren von 2 mm Weite durch denselben nicht behindert worden.

Der absolute Betrag dieser Störung hängt, wie ein Blick auf die vorige Tabelle zeigt, von der Geschwindigkeit der Tropfenbewegung ab. Ausserdem muss auch die Tropfenlänge darauf Einfluss haben, wie auch folgende für dieselbe Capillare geltende Reihe zeigt.

Tabelle III.

Fadenlänge 11 mm.

Nr. 51	24′	669	
	24,5	655	14
	25	639	16
	26	608	2×15,5
	28	546	4×15,5
	29	506	2,20
	30	467	3×19,5
	31	435	2×16
	33	369	4×16,5
	35	299	4×17,5
	37	236	4×15,7
	39	167	4×17,2
	40	135	2×16
	2	72	4×15,7

Auch hier ist zwischen 546 und 467 die Steigerung zu bemerken, jedoch nicht in dem Maasse, wie bei dem längeren Tropfen der vorigen Reihen. Die Tabelle kann auch ein Beweis dafür sein, wie gleichmässig die Eigenbewegung verläuft, wenn man den Betrag derselben in längeren Zeitabschnitten nimmt; sie beträgt z. B.:

zwischen	30′	und	35′	168	Scalentheile
„	35	„	40	164	„
„	37	„	42	164	„

Wenn der durch ungleichen Querschnitt verursachte Fehler aus solchen Fehlertabellen auch berichtigt werden kann, so ist es doch vorzuziehen, den Versuch derart einzurichten, dass die betreffenden Rohrstellen vermieden werden. Dazu hat man zwei Möglichkeiten. Entweder wird die von dem Versuchskörper abgegebene Wärme derart eingerichtet, oder man macht die Eigenbewegung so gross, dass auch bei grösseren Wärmeabgaben des Versuchskörpers die betreffende Stelle der Capillare nicht erreicht wird.

Verfahren bei den Versuchen.

Das einzuschlagende Verfahren ist im wesentlichen dasselbe wie beim Gebrauch des Bunsen'schen Calorimeters. Die Eigenbewegung wird vor und nach dem Versuche bestimmt und mit dem Mittel in Rechnung gebracht. Die Erwärmung des Versuchskörpers geschieht in einem in der Nähe des Calorimeters stehenden Wärmebad. Als solches habe ich eine kleine Kochflasche genommen, in welcher mittelst Korken ein Reagenzglas befestigt ist. Letzteres enthält den Versuchskörper und das Thermometer. Die Kochflasche ist mit Wasser gefüllt, sie wird in ein grösseres Becherglas eingehängt. Durch Reguliren der erwärmenden Flamme lässt sich die Temperatur dieses äusseren Wassers längere Zeit so constant halten, dass in dem Reagenzglas die Temperatur für die Zeit, welche die benutzten kleinen Metallmassen zum Temperaturausgleich gebrauchen, vollständig constant ist. Beim Versuche wird die Kochflasche aus dem Wasserbade gehoben, mit einem Tuch umhüllt, damit kein anhaftendes Wasser in das Calorimeter fliesst, rasch an die Oeffnung von *b* herangebracht, dann das Thermometer mit Verschlusspfropfen aus der Reagenzröhre gezogen und dann der Versuchskörper in *b* eingeworfen. Das Instrument wird calibrirt durch einen Versuch mit einem Körper von bekannter specifischer Wärme. Eine directe Berechnung des Wärmewerthes eines Scalentheiles aus der Verdampfungswärme und Volumenänderung des Aethers beim Verdampfen ist, abgesehen von unserer ungenauen Kenntniss über diese Grössen, nicht angängig, weil der Ausschlag

wegen eines Umstandes geringer sein muss, wie dieser Berechnung entsprechen würde.

Wenn nämlich der Aethertropfen vorgeschoben wird, so muss Aetherdampf in demjenigen Gefäss, nach welchem sich der Tropfen hinbewegt, zusammengedrückt, also verdichtet werden. Hierbei wird Wärme frei, welche ein theilweises Wiederverdampfen, also Zurückdrängen des Tropfens bewirken würde, wenn sie nicht durch die Gefässwände nach aussen abgegeben würde. Ein Zurückweichen des Tropfens ist wirklich zu beobachten, wenn das Calorimeter noch Luft enthält. Dann wird diese Luft bei der Bewegung des Tropfens zusammengedrückt und treibt durch ihre grössere Expansivkraft nachher den Tropfen zurück. Aus diesem Grunde und weil die Luft den Dampf an der Condensation hindert, wird wohl die Empfindlichkeit, wie oben erwähnt, durch vorhandene Luft so wesentlich beeinflusst.

Prüfung des Calorimeters.

Ob das Calorimeter hinreichend übereinstimmende Resultate gibt, um praktisch verwendbar zu sein, lässt sich bei der beschriebenen Form in doppelter Weise prüfen. Entweder werden bestimmte Wärmemengen an dasselbe durch Erwärmung des Drahtes *d* mit verschiedenen Strömen von bekannter Verschiedenheit oder durch Einwerfen von erwärmten Körpern mit bekannter specifischer Wärme abgegeben. Das erstere ist das bequemste.

Ich gebe von den vielen Versuchsreihen mit Stromerwärmung nur zwei. Für die erste Reihe schreibe ich für den ersten Versuch die beobachteten Zahlen ausführlicher hin. Die Spalten bedeuten dasselbe wie in Tabelle I. Nur Spalte 5 gibt abweichend den Ausschlag, welchen die durch die Widerstandsänderung hervorgerufene Mehrerwärmung bewirkt hätte, wenn jene nur eine Minute gedauert hatte. Capillare von 2 mm Durchmesser.

Tabelle IV_a.

1	2	3	4	5
6. Oct. Nr. 1	2 S.-E.	39′ —″	520	
		41 —	305	
	1 „	41 40		
	2 „	43 30		287,3
		47 —	395	
		49 30	139	

Die Berechnung der Zahl in Spalte 5 geschieht folgendermassen. Vor der Widerstandsänderung bewegt sich der Abschlusstropfen in 2′ um 215 (520 bis 305) Scalentheile nach kleineren Zahlen, also in 1′ um 107,5 Scalentheile; nach Herstellung des ersten Widerstandes und nachdem der regelmässige Gang wieder eingetreten war, bewegte sich der Abschlusstropfen in 2,5′ um 256 (von 395 bis 139), also in 1′ um 102; im Mittel somit für eingeschaltete 2 S.-E. um 104,7 Scalentheile in 1′. Ohne Widerstandsänderung wäre daher der Tropfen von 41′ bis 47′ um 628,2 Scalentheile vorgerückt; thatsächlich blieb er um 90 Scalentheile zurück, sodass die während 2,5′ anhaltende Widerstandsänderung von 1 S.-E. einen Ausschlag von 718,2 Scalentheilen hervorruft. Wäre somit der Widerstand nur während 1′ geändert, so würde erfolgt sein ein Ausschlag von $718{,}2 : 2{,}5 = 287{,}3$ Scalentheilen. In gleicher Weise sind folgende zwei Versuche berechnet. Ich gebe nur die Widerstandsänderung mit der Dauer derselben und den auf 1′ reducirten Ausschlag.

Tabelle IV_b.

6. Oct. 1889.	Nr. 5	von	1,5	S.-E.	auf	1,0	S.-E.	(1′)	193,5
	„ 4	„	„	„	„	1,9	„	(1′)	83,9.

Für eine andere Beobachtungsreihe ergaben sich folgende Werthe:

Tabelle V.

10. August.	Nr. 1	von	40	S.-E.	auf	10	S.-E.	(2′)	127,5
	„ 2	„	„	„	„	10	„	(1′)	133
	„ 3	„	„	„	„	140	„	(1′)	9,2
	„ 4	„	„	„	„	20	„	(1′)	29
	„ 5	„	„	„	„	20	„	(1′)	30 .

In der Klammer stehen die Zeiten der Widerstandsänderung.

Zu bemerken ist, dass für die Reihen Tabelle IV das benutzte Element nicht mehr ganz constant war.

Diese Zahlen lassen sich in der Weise verwerthen, dass man aus ihnen den ausser dem Widerstand in dem Rheostaten im Schliessungskreise befindlichen Widerstand zu ermitteln sucht. Die electromotorische Kraft wird während jeder Reihe dazu als constant angenommen, was für die Reihe Tab. IV nicht ganz zutrifft.

Bei dem Widerstand w_1 im Rheostaten ist $i_1 = E/(x+w_1)$ also die durch die Scalenausschläge zu messende Wärmeentwickelung q_1 in dem Drahttheil w im Calorimeter:

$$q_1 = a\, i_1^2 w = \frac{a E^2 w}{(x + w_1)^2}.$$

Für den Widerstand w_2 ist:

$$q_2 = \frac{a E^2 w}{(x + w_2)^2}.$$

Beobachtet wird der Unterschied dieser Wärmeentwickelungen $q_1 - q_2 = s_1$ Scalentheile. Für zwei verschiedene Versuche hat man:

$$\frac{q_1 - q_2}{q_3 - q_4} = \frac{s_1}{s_3} = \frac{\frac{1}{(x + w_1)^2} - \frac{1}{(x + w_2)^2}}{\frac{1}{(x + w_3)^2} - \frac{1}{(x + w_4)^2}}$$

$$= \frac{(w_2 - w_1)(2x + w_1 + w_2)(x + w_3)^2 (x + w_4)^2}{(w_4 - w_3)(2x + w_3 + w_4)(x + w_1)^2 (x + w_2)^2}.$$

Nimmt man etwa $w_3 = w_1$, so erhält man eine Gleichung dritten Grades für x_1, die am bequemsten durch Versuchen gelöst wird. Da x als dritte Wurzel erhalten wird, so ist es klar, dass diese Methode nicht sonderlich geeignet sein kann, x zu ermitteln. Die berechneten Werthe sollen ja auch nur ein Anhalt dafür sein, inwieweit das Calorimeter als solches zuverlässig ist.

Es ergeben sich folgende Werthe:

	Berechnung aus:	gibt für x
Tab. IV	1) und 5)	0,6
„	5) „ 4)	0,8
Tab. V	Mittel von 1) und 2) mit Mittel von 4) und 5)	1,4
„	„ „ „ „ „ „ 3)	1,0

Der galvanometrisch gemessene Widerstand ist 1,1 S.-E. Hiermit stimmt das Mittel aus Tab. V, welche wegen der Inconstanz des Elementes bei der Reihe IV genauer ist, recht gut in Anbetracht des grossen Einflusses, welchen bei dieser Berechnungsweise ungenaue Beobachtungen von s_1 haben. Würde z. B. in Tabelle IV an Stelle von 83,9 beobachtet sein 86, so stellte sich der aus 5) und 4) berechnete Werth von x auf 0,9 S.-E., also mehr wie 10 Proc. Unterschied höher wie vorher gefunden.

Zur Prüfung mit Körpern von bekannter specifischer Wärme habe ich Gold, Silber und Platin genommen. Die beiden ersten Metalle bezog ich von Sy und Wagner in Berlin als reine Metalle; das Platin entnahm ich von dem vorhandenen Vorrath. Die verwandten Mengen sind:

Au 0,3446 g, Pt 0,7708 g, Ag 0,8980 g.

In der folgenden Tabelle gibt die erste Spalte die Versuchsnummer; die zweite das Versuchsmetall, die dritte die Temperatur des Calorimeters, welche durch Einlassen des Thermometers nach dem Versuche gemessen wurde; die vierte die Temperatur des erwärmten Metalles; die fünfte die Eigenbewegung während 1′ vor (a) und nach (b) dem Versuche; die sechste (a) den beobachteten Ausschlag, (b) die Grösse der Eigenbewegung während des Versuches berechnet aus dem Mittel von Spalte 5. Spalte 7 gibt den Ausschlag für 1° und 1 g. Spalte 3 enthält die daraus ermittelte specifische Wärme, wenn die des Platins gleich 0,0324 g gesetzt ist.

Tabelle VI.

1	2	3	4	5	6	7	8
			1)				
19. Oct. Nr. 1	Ag	16,2°	79,4°	a) 1,6 b) 5,1	a) 229 b) 54,4	4,484	0,0548
„ 3	Pt	16,3	82,7	a) 0 b) 1,2	a) 141 b) 9,6	2,268	0,0324
„ 4	„	16,5	76,3	a) 0 b) 2	a) 121 b) 16,5	2,299	
„ 5	Au	16,7	79,7	a) 0,6 b) 3	a) 53 b) 21,6	1,025	0,0327

1	2	3	4	5	6	7	8
			2)				
18. Oct. Nr. 1	Ag	16,0°	73,3°	a) 6,4 b) 9,3	a) 148 b) 110,6	4,513	0,0545
„ 2	Pt	16,2	69,2	a) 3,7 b) 3,6	a) 75 b) 51,8	2,392	0,0324
„ 5	„	16,5	69,7	a) 0 b) 2,8	a) 95 b) 23,3	2,215	
„ 3	Au	16,3	70,9	a) 0 b) 2,4	a) 36 b) 19,9	1,043	0,0328

In Bezug auf Reihe 2 ist zu bemerken, dass während derselben das Element nicht ganz constant war, wodurch der Unterschied zwischen Versuch 2 und 5 theilweise seine Erklärung findet. Ich habe gerade diese Reihe mit aufgenommen, um auch ungünstige Reihen zu berücksichtigen. Zur Berechnung wurde das Mittel aus den beiden Versuchen genommen, ebenso bei Reihe 1) Versuch 3 und 4.

Für Silber fand Bunsen 0,0559; für Gold ebenso Regnault 0,03244.

Der Vergleich mit diesen Zahlen und der beiden Reihen untereinander zeigt, dass die beschriebene Methode wohl verwerthbar ist. Ich möchte sie hauptsächlich dort empfehlen, wo man mit den Angaben des Eiscalorimeters nicht auskommt, und in solchen Fällen, wo letzteres nicht zu benutzen ist wegen Schwierigkeit in der Eisbeschaffung.

Die Zeit der Beobachtung dauert im ganzen 25 bis 30 Minuten, wovon 12 bis 15 Min. auf die Wärmeabgabe an das Calorimeter entfallen.

Empfindlichkeit sowohl wie Genauigkeit werden meines Erachtens sehr erheblich gesteigert werden können, wenn man das ganze Calorimeter aus Metall herzustellen vermag, weil dann die Wärmeabgabe des von dem voreilenden Tropfen verdichteten Dampfes an die Umgebung rascher erfolgen kann. Schwierigkeiten bieten hierbei die Verbindungen der einzelnen Apparattheile.

Die Empfindlichkeit des Apparates, mit welchem die zuletzt mitgetheilten Messungen ausgeführt sind, ist 25 mal grösser, als die des Eiscalorimeters mit gleich weiter Capillare. Theoretisch müsste sie noch zehnmal grösser sein.

Einen diesen theoretischen Werth annähernden habe ich mit anderen Apparaten mit engerer Capillare erhalten. Indessen beherrschte ich damals die Fehlerquellen nicht so, dass ich durchweg übereinstimmende Resultate erhielt. Ich theile daher auch keine Reihen von diesen empfindlichen Versuchen mit.

Es sei aus diesen nur Folgendes bemerkt. Nach Einwerfen von Magnesium zeigte sich eine andauernde Wärmeentwicklung, welche nur von chemischen Einflüssen herrühren konnte. Diesem entsprach auch, dass sich auf dem Magnesium nach dem Herausholen ganz geringe Schlammansätze gebildet hatten. Ferner ergab sich eine ebensolche dauernde Wärmeentwicklung, als zu schon vorhandenem Kupfer ein anderes Metall eingeworfen wurde. Hierbei bildete sich ein galvanisches Element. Man darf daher das Körbchen, welches zum bequemen Herausholen des Versuchskörpers dauernd in *b* eingelassen wird, auch nicht aus Metall nehmen.

Berlin, November 1889.

X. *Die Vocalsirene, eine neue Methode der Nachahmung von Vocalklängen; von Alfred Eichhorn.*

In Bd. 12 dieser Annalen p. 344 beschreibt Dr. R. König in Paris eine von ihm „Wellensirene" genannte Vorrichtung, welche er zu Untersuchungen über Stosstöne verwendete. Er stellte Curven her, welche durch Zusammensetzung zweier Sinuslinien entstanden waren, reducirte diese auf eine kleine Länge und schnitt sie mehrfach nacheinander auf dem Mantel eines Cylinders oder am Rande einer kreisförmigen Scheibe aus. Wurde nun der Cylinder, resp. die Scheibe um die Axe in Drehung versetzt und gleichzeitig durch eine schmale Spalte senkrecht gegen die Ebene, auf welcher die Curve ausgeschnitten war, ein Windstrom geblasen, so lieferte der Apparat — abgesehen von secundären Erscheinungen — zwei einfache Töne.

Ich versuchte nun, ob sich auch derartige Sirenen herstellen lassen, welche beim Anblasen drei und mehr Töne gleichzeitig und deutlich hörbar liefern; es gelang das sehr gut. Die Firma Stöhrer und Sohn in Leipzig liefert eine nach meinen Angaben construirte Wellensirene, welche die vier Töne, Prima, Terz, Quinte und Octave deutlich erklingen lässt.

Eine solche Sirene hat ihre Bedeutung als Vorlesungsapparat, da sie sehr anschaulich den Beweis ergibt, dass das Ohr fähig ist die eine zusammengesetzte Schwingungsform wieder in ihre Bestandtheile zu zerlegeu.

Auch mehr als vier Töne konnten durch eine Curve erzeugt werden.

Ich kam hierbei auf den Gedanken, ob auch die Vocalklänge auf solche Art nachgeahmt werden könnten, zumal man bei der Wellensirene nicht nur mehrere einfache Töne gleichzeitig zum Erklingen bringen, sondern auch die Intensitäten der Partialtöne nach dem richtigen Verhältnisse annehmen kann. Da ich nun in der That zu nicht ungünsti-

gen experimentellen Ergebnissen gelangte, so mögen meine Resultate hier Platz finden.

Zu Grunde gelegt wurde die Arbeit von J. Lahr[1]) über die Grassmann'sche Vocaltheorie im Lichte des Experimentes und zwar speciell seine Tabelle I (p. 110), sowie mehrere in den folgenden Tabellen angegebene Resultate.

Die Tabelle I, sowie die übrigen Resultate wurden zunächst so umgearbeitet, dass für jeden einzelnen Vocal die Amplituden der Partialtöne berechnet wurden. Die folgende Tabelle I, in welcher α_1, α_2 .... die Amplituden der ersten 12 Partialtöne für alle Vocale angeben, enthält meine Ergebnisse.

Tabelle I.

α-Amplituden der ersten 12 Partialtöne für alle Vocale.

Nr.	Vocal	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7	α_8	α_9	α_{10}	α_{11}	α_{12}
1	*u*	1	0,266	0,058	0,026	0,02	—	—	—	—	—	—	—
2	*u*	1	0,259	0,041	0,065	0,053	0,054	0,003	—	—	—	—	—
3	*ü*	1	0,169	0,311	0,071	0,011	0,023	0,010	0,01	—	—	—	—
4	*ü*	1	—	—	0,022	0,018	0,108	0,017	0,017	—	—	—	—
5	*ü*	1	0,393	0,064	0,045	0,058	0,045	—	—	—	—	—	—
6	*i*	1	0,105	0,032	0,019	0,003	0,097	0,032	0,019	0,02	0,017	0,004	0,01
7	*i*	1	0,138	0,055	0,045	0,032	—	0,010	0,055	—	—	—	—
8	*a**	1	0,565	0,353	0,373	0,254	0,257	0,180	0,213	0,065	0,054	—	—
9	*a*	1	0,469	0,318	0,339	0,235	0,224	0,207	0,027	0,071	0,03	—	—
10	*a*	1	0,389	0,333	0,277	0,224	0,224	0,224	0,167	—	—	—	—
11	*a°*	1	1,817	0,158	0,789	0,149	0,464	0,1	0,147	0,055	0,041	—	—
12	*a°*	1	1,818	0,173	1,096	0,464	0,909	0,055	—	—	—	—	—
13	*o*	1	2,471	0,395	1,20	0,2	0,187	0,063	—	—	—	—	—
14	*o*	1	2	0,309	1,311	0,248	0,078	0,032	—	—	—	—	—
15	*ä*	1	0,528	1,739	0,677	1,013	0,939	0,430	0,43	0,229	0,130	0,032	0,005
16	*ä*	1	0,305	0,952	0,431	0,267	0,915	0,431	0,457	—	—	—	—
17	*ö*	1	0,436	0,658	0,4	0,235	0,048	0,020	0,061	—	—	—	—
18	*ö*	1	0,482	0,471	0,164	0,307	0,168	0,055	0,024	0,028	0,045	0,01	0,006
19	*e*	1	0,504	0,095	0,084	0,009	—	0,135	0,078	0,063	0,022	0,014	—
20	*e*	1	0,420	0,054	0,055	0,018	0,013	0,013	0,248	0,161	0,036	0,018	—
21	*o*	1	2,585	0,279	0,098	—	—	—	—	—	—	—	—
22	*o*	1	0,587	0,579	0,008	0,041	0,033	—	—	—	—	—	—
23	*u*	1	0,044	0,015	0,03	0,022	0,007	—	—	—	—	—	—

Die zu Nr. 1—20 angeführten Zahlenreihen dieser Tabelle entsprechen hierbei der Lahr'schen Tabelle I, Nr. 21 — *o* gesungen auf *g'* — ist aus den Resultaten von Schneebeli (Tab. V) berechnet; endlich entstammen Nr. 22 und 23

1) J. Lahr, Pogg. Ann. 27. p. 94. 1886.

den Resultaten von Jenkin und Ewing und zwar ist Nr. 22 ein *o* gesungen auf *f'* (Tab. II) und Nr. 23 ein *u* gesungen auf *e'* (Tab. III.)

Mit Hülfe der aufgestellten Tabelle wurde nun für jeden einzelnen Vocal der Werth von:

$$s = \alpha_1 . \sin 6m + \alpha_2 . \sin 12m + \alpha_3 . \sin 18m + \alpha_4 . \sin 24m + \cdots + \alpha_{12} \sin 72m$$

berechnet und zwar für die Werthe $m = 0, 1, 2 \ldots$ bis $m = 30$. Von $m = 31$ bis $m = 60$ wiederholen sich die Werthe der

Tabelle

Werthe von s für

m	1 *u*	2 *u*	3 *ü*	4 *ü*	5 *ü*	6 *i*	7 *i*	8 *a**	9 *a*	10 *a*	11 *a*	12 *a°*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	2,8	3,7	4,4	3,7	3,7	4,0	3,5	8,0	7,8	7,5	7,3	6,7
2	5,7	6,9	8,1	5,4	7,0	6,8	6,5	13,1	13,3	13,1	12,4	10,6
3	7,9	9,5	11,1	6,8	9,7	7,9	8,4	15,2	15,2	14,8	14,8	14,7
4	10,0	11,1	13,1	7,2	11,7	8,0	9,6	14,8	14,1	13,5	15,0	14,7
5	11,7	12,2	14,4	7,2	12,9	8,2	10,4	12,5	11,9	10,6	13,7	12,8
6	13,0	12,5	15,1	7,2	13,6	8,8	11,4	10,8	9,5	7,8	12,0	9,5
7	13,9	12,7	15,0	7,7	14,1	10,0	12,5	10,1	8,2	6,7	11,1	6,3
8	14,5	12,9	14,9	8,8	14,3	11,6	13,8	9,5	7,9	7,1	10,4	4,2
9	14,9	13,4	14,4	9,2	14,6	12,5	14,7	9,0	7,9	8,3	9,6	3,6
10	14,9	14,2	13,5	12,3	14,9	13,7	15,0	7,8	7,9	9,2	9,1	4,1
11	15,1	14,9	12,7	13,8	15,2	14,7	14,8	6,8	7,9	9,0	8,4	5,5
12	15,0	15,3	11,7	14,8	15,2	15,2	14,2	5,8	8,0	8,0	7,5	6,6
13	14,7	15,5	10,8	15,0	14,9	15,1	14,0	6,0	8,0	6,6	6,6	6,9
14	14,4	15,1	10,0	14,8	14,3	14,5	14,6	7,2	7,3	5,5	6,0	6,2
15	13,8	14,4	9,9	14,3	13,2	13,6	14,8	8,0	6,4	5,6	4,7	4,7
16	13,0	13,4	10,0	13,7	11,9	12,7	15,2	8,0	5,7	5,9	3,4	2,7
17	12,2	12,4	10,0	13,1	10,6	11,9	15,2	7,3	5,3	6,8	2,4	1,0
18	11,3	11,2	10,4	12,8	9,2	11,5	14,2	6,1	5,5	6,7	1,2	0
19	10,2	10,3	10,7	12,5	8,0	11,5	12,6	3,5	5,7	6,2	0,2	−0,4
20	9,2	9,3	11,1	12,4	7,0	11,6	11,1	3,0	6,3	5,2	−0,8	−0,2
21	8,1	8,4	11,2	12,3	6,0	11,6	9,8	3,0	5,4	4,3	−1,8	−0,4
22	7,1	7,6	11,1	11,7	5,2	10,6	9,2	3,2	4,1	3,9	−3,3	−1,0
23	6,2	6,5	10,8	10,7	4,4	9,2	8,6	4,1	2,4	3,8	−4,5	−2,3
24	5,3	5,3	9,9	9,1	3,6	7,6	8,0	4,1	1,3	3,8	−5,8	−4,2
25	4,5	4,1	8,7	7,1	2,8	6,0	7,0	1,9	0,7	3,3	−7,4	−6,3
26	3,7	2,9	7,3	5,0	2,1	4,3	5,5	0,1	1,1	2,7	−8,2	−7,4
27	2,8	1,9	5,5	3,0	1,5	2,8	3,6	−0,8	1,3	1,5	−7,4	−7,5
28	1,8	1,1	3,8	1,5	0,9	1,3	2,5	−1,1	1,2	0,6	−6,6	−6,2
29	1,0	0,5	1,7	0,5	0,4	0,4	0,9	−0,7	0,8	0,2	−3,9	−3,5
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Summen s und zwar immer so, dass für $m = 30 + x$ und $m = 30 - x$ s dieselbe Grösse, aber entgegengesetztes Vorzeichen erhält. Eine Reihe solcher Werthe für s ist z. B.:

für Nr. 16 (Vocal *ä*) 0 1,91 3,20 3,44 2,70 1,60 0,63 . . .
„ „ 17 („ *ö*) 0 7,66 14,15 18,07 19,79 19,35 17,75 . . .

Da diese Zusammenstellung eine Vergleichung der verschiedenen Resultate sehr erschwert, so wurden nunmehr alle Resultate so reducirt, dass der jedesmalige Maximalwerth von s nahezu $= 15$ wurde. Es ergab sich dann die Tabelle II.

II.

$m = 0, 1, 2 \ldots\ldots$ bis $m = 30$.

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
o	*o*	*ä*	*ä*	*ö*	*ö*	*e*	*e*	*o*	*o*	*u*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5,3	5,4	8,4	8,3	5,9	6,9	9,6	6,2	3,2	3,3	2,2
9,7	10,0	14,2	13,9	10,9	11,8	5,9	9,3	6,3	6,2	4,3
13,0	13,4	15,0	15,0	13,9	15,1	10,3	8,6	9,1	8,8	6,1
14,5	15,0	12,0	11,7	15,2	14,1	10,0	6,7	11,5	10,7	7,6
15,2	15,2	8,0	7,0	14,9	13,6	9,8	5,6	13,1	12,0	8,8
13,8	13,9	4,8	2,7	13,7	12,4	10,7	7,3	14,6	13,0	9,9
12,0	12,3	2,3	1,3	11,7	11,1	12,5	11,1	15,2	13,6	10,8
10,0	8,8	1,5	2,0	9,6	9,7	14,2	14,3	15,3	14,1	11,6
8,1	7,0	1,6	4,0	7,6	8,4	15,0	15,3	14,7	14,4	12,3
7,1	5,1	1,3	5,7	5,9	8,0	14,5	13,5	13,9	14,7	13,0
5,4	3,8	1,0	5,9	4,5	7,9	13,1	10,6	12,9	14,7	13,7
4,5	3,2	1,3	4,4	3,5	8,3	11,5	8,7	11,6	14,3	14,3
3,8	3,1	1,3	2,3	3,3	8,2	10,2	8,3	10,0	13,5	14,8
3,0	3,3	0,2	0,6	3,6	7,9	9,3	9,6	8,4	12,3	15,2
2,6	3,6	0	−0,5	4,3	7,0	8,9	10,9	6,7	10,8	15,2
2,0	3,8	−0,8	−0,3	5,0	5,4	8,8	11,4	5,1	9,1	15,0
1,2	3,7	−1,3	0,3	5,4	4,1	8,8	9,8	3,4	7,4	14,7
0,9	3,2	−1,4	1,1	5,3	3,7	8,5	7,1	1,7	5,9	14,2
0,0	2,0	−0,4	2,1	5,0	3,4	7,5	4,8	0,2	4,6	13,4
−1,5	0,3	0,6	3,1	4,6	3,4	6,2	3,4	−1,1	3,6	12,6
−2,8	−1,6	1,8	4,3	4,4	3,6	4,5	3,4	−2,4	2,8	11,7
−4,4	−3,3	3,7	5,7	4,5	3,9	2,9	4,0	−3,4	2,3	10,6
−6,0	−5,1	5,1	6,7	4,7	4,1	1,5	4,1	−4,2	1,7	9,5
−7,3	−7,1	5,1	6,2	4,9	4,6	0,6	3,7	−4,5	1,2	8,3
−8,3	−7,9	5,0	4,9	4,6	4,8	0,2	2,2	−4,3	0,7	7,0
−7,7	−7,6	4,3	2,2	3,9	4,3	0,4	0,7	−4,2	0,2	5,6
−6,8	−6,6	2,4	−0,6	2,9	4,2	0,8	−0,2	−3,4	0	4,3
−5,1	−4,9	1,3	−1,5	1,9	2,5	1,4	−0,6	−2,4	−0,2	2,9
−2,7	−2,6	0,8	−1,4	0,9	1,3	0,7	−0,1	−1,3	−0,1	1,4
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Die den Berechnungen der Tabelle II entsprechenden zusammengesetzten Curven wurden in grossem Maassstabe möglichst genau gezeichnet, die einzelnen Figuren sodann zu Gruppen vereinigt und photographisch auf das gewünschte Maass verkleinert. Dann erhielt ich die Curven Fig. 1 u. 2, Nr. 1—23. Wenn ich auch davon absehen will, genauere Vergleichungen dieser Curven anzustellen, so beachte man hierin doch folgende Gruppen:

I.	Gruppe.	Nr. 1—7, 23.	Vocale *u—ü—i*,
II.	„	„ 11—14, 21 u. 22.	„ *o* u. *a*^{0}.
III.	„	„ 8—10	„ *a*,
IV.	„	„ 15, 16, 17—20	„ *ä, ö—e*.

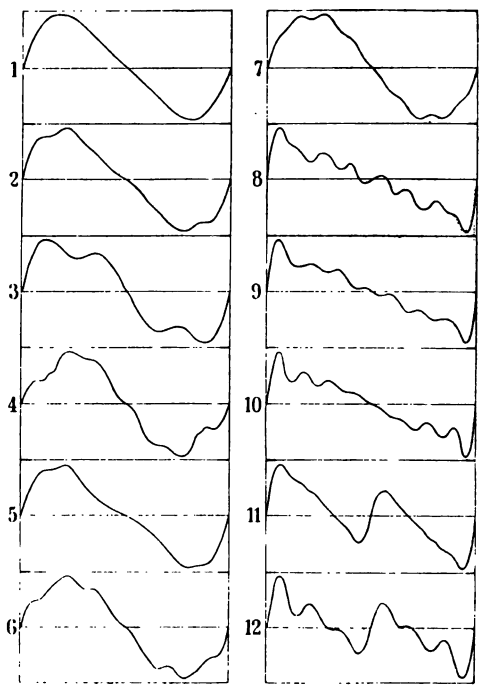


Fig. 1.

Von den berechneten Curven wurde bisher etwa der dritte Theil einer experimentellen Prüfung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurden sie 20 mal nacheinander am Rande

eines Cylinders ausgeschnitten und während der Rotation ein Luftstrom aufgeblasen. Meine Resultate waren folgende:

1. Nr. 8 und 10 lassen ein deutliches *a* hören.

2. Nr. 16 ein deutliches *ä*.

3. Nr. 1 erzeugte einen nicht so deutlichen *u*-Laut. Der Luftstrom durfte hierbei nicht zu kräftig genommen werden. Mehrere Anblasespalten werden vermuthlich gerade diesen Laut besser hervorbringen.

4. Nr. 21 und 14 ergaben ein weniger deutliches *o*, doch konnte dieser Klang bei aufmerksamen Hinhören noch erkannt werden.

5. Curven für *ü* liessen einen *u*-Laut hören.

6. Für *i* ergaben sich nur negative Resultate. Gerade hier — und bei *ü* — mögen aber die nachher angegebenen Unvollkommenheiten des Apparates besonders störend gewirkt haben.

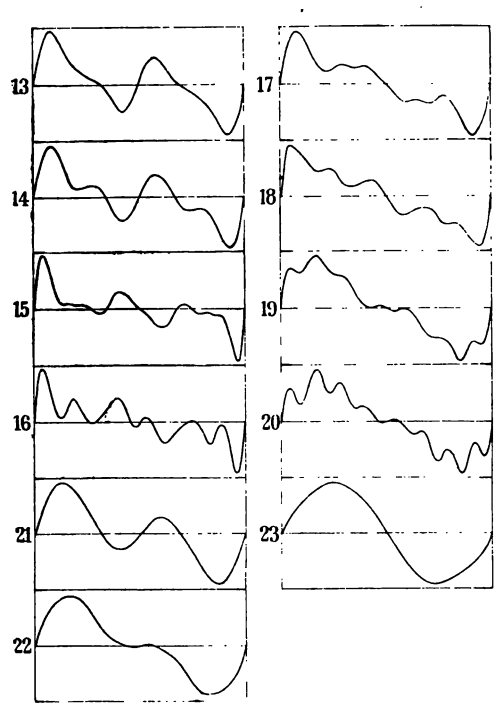


Fig. 2.

7. *ö* und *e* wurden bisher keiner Prüfung unterzogen, doch zweifle ich bei *e*, wegen der Aehnlichkeit des Lautes und der Curve mit *ä*, nicht an dem Erfolge.

Voraussichtlich werden die experimentellen Ergebnisse — die Richtigkeit der Lahr'schen etc. Beobachtungen vorausgesetzt — sich günstiger gestalten, wenn eine exacter gearbeitete Vocalsirene mit mehreren gleichzeitig thätigen engen Anblasespalten construirt wird. Die schwierig herzustellenden Curvenbänder sind bei dem von mir benutzten Apparate von einer nicht genügend geschickten Kraft gefertigt; auch gab die ziemlich primitive Rotationsvorrichtung Nebengeräusche, welche die nicht sehr kräftigen Klänge der dumpfen Laute störend beeinflusst haben mögen.

Vielleicht geben diese Mittheilungen Physikern, denen reichlichere Mittel zu Gebote stehen, Veranlassung zur Herstellung eines genau construirten Apparates.

Lüneburg, im October 1889.

XI. *Elasticität und Festigkeit des Glases bei höheren Temperaturen;* *von J. von Kowalski.*

Im Anschluss an meine Arbeit in Wied. Ann. **36.** p. 307 1889 habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Voigt im hiesigen physikalischen Institut einige Beobachtungen über die Elasticität und Festigkeit des Glases bei höheren Temperaturen angestellt. Das Material war dasselbe, welches ich in der früheren Arbeit benutzt habe.

Zunächst bestimmte ich die Biegungsconstante nach einer Methode, die schon ausführlich von Hrn. Kiewiet beschrieben worden ist. Ich will daher nur erwähnen, dass bei der Beobachtung der Biegung mit Spiegel und Scala einer Verschiebung um einen Scalentheil (1 mm) eine Biegung von $0{,}0_3501\,9$ mm entsprach. Die Beobachtungsreihe war die folgende. In den Tabellen bedeutet t die Temperatur, Sc. die Anzahl der Scalentheile.

Nr. 1. $l_{12^0} = 70{,}25$, $a_{12^0} = 0{,}7906$, $r_{12^0} = 0{,}7760$.

Sa + 10 g		Sa + 20 g		Sa + 30 g	
t	Sc.	t	Sc.	t	Sc.
199°	198	198°	289	198°	382
150	188	151	276	149	362
106	179	107	263	104	344
52	168	52	246	49	323
8	159	6	234	12	309

Biegung berechnet für 1 g Belastung.

Temperatur	Biegung
198°	0,004 617 mm
150	0,004 366 „
106	0,004 140 „
51	0,003 889 „
9	0,003 717 „

Nr. 2. $l_{12^0} = 51{,}75$, $a_{12^0} = 0{,}8924$, $r_{12^0} = 0{,}8846$.

Sa + 10 g		Sa + 30 g		Sa + 50 g	
t	Sc.	t	Sc.	t	Sc.
200°	89	201°	130	199°	178
150	84	152	123	150	169
104	79	102	117	105	160
50	74	53	110	48	150
8	71	7	105	11	141

Biegung berechnet für 1 g Belastung.

Temperatur	Biegung
200°	0,001 109 mm
151	0,001 064 „
104	0,001 013 „
50	0,000 948 „
9	0,000 883 „

Bei diesen Beobachtungen wurden die Länge des Stäbchens l und die Querschnittsaxen a und r bei der Temperatur 12° gemessen und dann auf die entsprechende Temperatur reducirt.

In der folgenden Tabelle habe ich die sich aus den Beobachtungen ergebenden Biegungsconstanten zusammengestellt. Dabei bedeutet t die Temperatur, E_1 die entsprechende Biegungsconstante, berechnet nach der Formel $E_1 = {}^1/_{12} \cdot l^3/ar^3\pi s$ aus den Beobachtungen am Stäbchen Nr. 1, E_2 die Biegungsconstante für das Stäbchen Nr. 2; E_t die Biegungsconstante, berechnet nach der empirischen Formel $E_t = E_0(1 - \alpha t)$, wobei:

$$E_0 = 6\,770\,000, \quad \alpha = 0{,}00106.$$

t	E_1	E_2	E_t
200°	—	5 396 000	5 336 000
198	5 428 000	—	5 350 000
151	—	5 616 000	5 687 000
150	5 722 000	—	5 695 000
106	6 027 000	—	6 010 000
104	—	5 922 000	6 025 000
51	6 406 000	—	6 405 000
50	—	6 395 000	6 412 000
9	6 703 000	6 701 000	6 706 000

Bei den höheren Temperaturen (über 100°) war eine ziemlich grosse elastische Nachwirkung bemerkbar, die störend bei den Beobachtungen wirkte.

Zur Bestimmung der Torsionscoëfficienten benutzte ich im wesentlichen denselben Apparat, welchen ich in meiner früheren Arbeit beschrieben habe. Der Unterschied bestand nur darin, dass die Ablesung des Drehungswinkels vermittelst zweier kleinen Spiegel, die an den beiden Enden des Stäbchens festgeklemmt waren, geschah. Ausserdem war das Stäbchen mit einem hohlen Cylinder von Messingblech umgeben, sodass man vermöge eines Dampfstromes das Stäbchen auf höhere Temperaturen bringen konnte. Zu dem Zwecke

wurden Wasser- und Alkoholdämpfe gebraucht und die Beobachtungen bei 100°, 78° und Zimmertemperatur gemacht.

Im Folgenden sind die Beobachtungen zusammengestellt.

Nr. 1. $a_{12^\circ} = 0{,}9248$ mm, $r_{12^\circ} = 0{,}9031$ mm, $l_{12^\circ} = 147$ mm.

$t = 25^\circ$		$t = 78^\circ$	
Belastung	Drehungswinkel ψ_{25°	Belastung	Drehungswinkel ψ_{78°
Sa + 5 g	3° 14′ 33″	Sa + 10 g	4° 5′ 8″
Sa + 10	3 57 49	Sa + 20	5 39 41
Sa + 15	4 41 0	Sa + 30	7 14 10

$t = 100^\circ$

Belastung	Drehungswinkel ψ_{100°
Sa + 10 g	4° 22′ 3″
Sa + 20	5 59 41
Sa + 30	7 37 25

Nr. 2. $a_{12^\circ} = 0{,}8339$, $r_{12^\circ} = 0{,}8139$, $l_{12^\circ} = 146{,}5$.

$t = 16^\circ$		$t = 78^\circ$	
Belastung	Drehungswinkel ψ_{16°	Belbstung	Drehungswinkel ψ_{78°
Sa + 10 g	5° 46′ 14′	Sa + 10 g	5° 25′ 39″
Sa + 20	7 56 10	Sa + 20	7 43 12
Sa + 30	9 58 12	Sa + 30	10 0 49

$t = 100^\circ$

Belastung	Drehungswinkel ψ_{100°
Sa + 10 g	5° 28′ 10″
Sa + 20	7 50 18
Sa + 30	10 12 28

Nr. 3. $a_{12^\circ} = 1{,}0351$, $r_{12^\circ} = 1{,}0171$, $l_{12^\circ} = 147$.

	$t = 16^\circ$	$t = 78^\circ$	$t = 100^\circ$
Belastung	Drehungswinkel ψ_{16°	Drehungswinkel ψ_{78°	Drehungsw. ψ_{100°
Sa + 10 g	2° 24′ 28″	2° 44′ 21″	3° 39′ 45″
Sa + 20	3 16 22	3 41 4	4 38 20
Sa + 30	4 8 20	4 37 51	5 36 51

Die folgende Tabelle ist in ähnlicher Weise wie die Tabelle für die Biegungsconstanten zusammengestellt. Dabei hat μ_0 den Werth $\mu_0 = 2\,792\,000$ und α den Werth 0,00151.

t	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4
100°	2 341 000	2 379 000	2 398 000	2 370 000
78	2 419 000	2 514 000	2 474 000	2 446 000
25	2 645 000	—	—	—
16	—	2 744 000	2 704 000	2 725 000

Wir sehen also, dass der Torsionscoëfficient schneller abnimmt als der Biegungscoëfficient: folglich nimmt das Verhältniss der Quercontraction zur Längsdilatation mit der Temperatur zu und erreicht bei ungefähr 420° (angenommen, dass sich die Elasticitätsconstanten auch bei diesen hohen Temperaturen nach demselben Gesetze ändern) den Werth 0,25.

Zum Schluss habe ich noch einige Versuche über die Biegungs- und Torsionsfestigkeit bei den hohen Temperaturen angestellt. Es ergab sich Folgendes:

Biegungsfestigkeit. Mittel aus je 18 Versuchen.

12°	$P_{max} = 8794$	$\delta_{max} = 0{,}00132$
100	$P_{max} = 8701$	$\delta_{max} = 0{,}00145$
150	$P_{max} = 8639$	$\delta_{max} = 0{,}00156$
200	$P_{max} = 8604$	$\delta_{max} = 0{,}00162$

Torsionsfestigkeit. Mittel aus je 11 Versuchen.

12°	$P_{max} = 10142$	$\delta_{max} = 0{,}001\,837$
78	$P_{max} = 9182$	$\delta_{max} = 0{,}001\,872$
100	$P_{max} = 9006$	$\delta_{max} = 0{,}001\,901$

Dabei bedeutet P_{max} die maximale Spannung und δ_{max} die maximale Dilatation an der Bruchstelle.

Göttingen, im August 1889.

XII. *Bemerkung über Deformationsströme; von F. Braun.*

Aus der letzten Notiz[1]) des Hrn. Zehnder ersehe ich, dass wir beide von zwei verschiedenen Torsionen gesprochen haben. Die als Folge der Spulengestalt beim Ausrecken nothwendig eintretende Torsion, welche Hr. Zehnder meint, hatte ich nicht im Auge. Ich gebe aber Hrn. Zehnder Recht, dass man diese Torsion in Zusammenhang mit den Deformationsströmen bringen kann. Man scheint sogar mit Nothwendigkeit dahin geführt zu werden durch die folgende Erwägung. Offenbar kann man auf zwei verschiedenen Wegen aus einem geraden untordirten Draht einen tordirten herstellen; einmal in der gewöhnlichen Weise und zum zweiten, indem man den Draht erst zu einer Spule wickelt und diese dann in der Art gerade reckt, dass die Enden sich nicht gegeneinander verdrehen können. Nimmt man an, dass in beiden Endgestalten der Draht die gleiche magnetische Beschaffenheit annimmt, so müssen auch gleiche Electricitätsmengen bei der Ueberführung entstehen. Eine reine Biegung bringt nach meinen Versuchen keinen Strom hervor — folglich kann er nur beim Ausrecken entstehen. Indess, so einleuchtend dieser Schluss erscheint, so ist doch zweierlei dabei zu beachten: 1) ist es zweifelhaft, ob der Endzustand in beiden Fällen der gleiche sei; dieser Zweifel wird namentlich dann berechtigt sein, wenn, wie es nach Bidwell bei den Torsionsströmen in Eisen der Fall sein muss, auch die Spannung einen wesentlichen Einfluss hat; 2) können die gelieferten Electricitätsmengen aus positiven und negativen Gliedern bestehen, und so wird dieselbe Summe doch physikalisch ganz verschiedenes bedeuten. In der That zeigen meine Erfahrungen, dass diese Annahme stattfindet. Tordirt man einen geraden Nickeldraht mehrmals um 360°, so habe ich bei den ersten Drillungen relativ starke, bei den folgen-

1) Zehnder, Wied. Ann. 38. p. 496. 1889.

den immer schwächere Ausschläge am Multiplicator erhalten, welche aber, sofern überhaupt noch beobachtbar, stets nach derselben Seite gerichtet waren. Wickelt man dagegen aus dem Draht eine Spule von mehr oder weniger Windungen und zieht sie so aus, dass die Enden sich nicht gegen einander drehen können, so entstehen anfangs Ausschläge nach der einen Seite; dieselben gehen aber (etwa nach Ausziehen auf die halbe Gesammtlänge des Drahtes) durch Null hindurch in solche nach der entgegengesetzten Seite über. Während die Torsion immer im gleichen Sinne und der Verlängerung proportional fortschreitet, ändert der Strom also sein Zeichen. Dieses auffallende Verhalten beweist, dass die stromerzeugenden Vorgänge im Draht anders verlaufen müssen, als bei einer reinen Drillung. Nachdem ich übrigens vor einiger Zeit bewiesen habe, dass mindestens ein Theil des Deformationsstromes (vermuthlich sogar der ganze) aus magnetischen Aenderungen des Drahtes folgt und somit auf dieselbe Ursache wie die Torsionsströme zurückgeführt ist, sind beide, theilweise parallel laufenden Erscheinungen, wenn auch nicht eigentlich erklärt, so doch neben einander verwendbar, um Schlüsse auf die magnetische Umlagerung durch elastische Deformation zu gestatten.

Ich darf bei dieser Gelegenheit vielleicht hinzufügen, dass auch der auffallende Schluss, welchen ich in § 7 [1]) aus den Thatsachen zog und durch Beobachtungen bestätigte, nunmehr aufgeklärt ist, nachdem es mir gelungen ist, aus einem temporär deformirten Nickelrohr, welches innen und aussen verschiedene Temperatur besitzt, einen dauernden Strom abzuleiten, der wahrscheinlich mit dem von Ettingshausen und Nernst entdeckten thermomagnetischem seinem Ursprunge nach identisch ist. Während die anderen Erscheinungen nur einen Schluss auf eine zeitliche Aenderung der circularen Magnetisirung ermöglichen, kann man mittels dieser auch eine unveränderlich bestehende erkennen.

1) Wied. Ann. 38. p. 64. 1889.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1890. ANNALEN № 2.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXIX.

I. *Ueber die Erregung von Electricität und Wärme in Electrolyten;* *von Max Planck.*

Einleitung.

Während unsere Kenntnisse über die Electricitätsleitung in Metallen noch derartig unsicher sind, dass bekanntlich noch heutzutage gänzlich verschiedenartige Anschauungen nebeneinander Platz haben, ist in neuerer Zeit ein bis ins einzelne gehender Einblick in die entsprechenden Vorgänge bei electrolytischen Leitern möglich geworden. Diesen Fortschritt verdankt man in erster Linie den Untersuchungen von F. Kohlrausch über das Leitungsvermögen wässeriger Lösungen in Verbindung mit den Hittorf'schen Bestimmungen der Ueberführungszahlen der Ionen. Danach lässt sich, wie F. Kohlrausch[1]) gezeigt hat, sowohl die absolute Geschwindigkeit der Ionen in einem bestimmten Strome berechnen, als auch ihre Beweglichkeit, d. h. die Geschwindigkeit, welche ein g Ion in wässeriger Lösung unter Einwirkung der mechanischen Kraft 1 besitzt, wobei nur vorausgesetzt ist, dass die Leitung der Electricität gar nicht durch das Wasser, sondern allein durch die nach dem Faraday'schen Gesetz mit constanten Ladungen wandernden Ionen, und zwar durch alle gleichmässig, besorgt wird. Letztere Annahme ist von Arrhenius[2]) dahin modificirt worden, dass von den Molecülen der gelösten Stoffe nur ein bestimmter

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**. p. 199. 1879.
2) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**. p. 631. 1887.

Bruchtheil: die in ihre Ionen dissociirten an der Electricitätsleitung theilnehmen; dann erklärt sich die Zunahme des molecularen Leitungsvermögens mit der Verdünnung nicht durch eine vermehrte Beweglichkeit, sondern durch die vermehrte Anzahl der leitenden Ionen. Das daraus entspringende Abhängigkeitsgesetz des Leitungsvermögens von der Verdünnung ist namentlich von Ostwald[1]) eingehend bestätigt worden. Am einfachsten werden alle Verhältnisse für unendlich verdünnte Lösungen, da in ihnen alle gelösten Molecüle dissociirt sind und sich daher jedenfalls gleichmässig an der Electricitätsleitung betheiligen. An das Verhalten unendlich verdünnter Lösungen werden sich also auch weiterhin die sichersten Schlüsse knüpfen lassen. Die folgenden Untersuchungen sind deshalb ebenfalls auf solche beschränkt, wenn freilich dadurch nur eine Annäherung an die wirklichen Verhältnisse erzielt wird.

Während so die Kräfte und Bewegungsvorgänge innerhalb einer gleichmässig concentrirten, von einem Strom durchflossenen Lösung der Berechnung im einzelnen zugänglich gemacht worden sind, werden die Erscheinungen bei ungleichmässig concentrirten Lösungen durch das Hinzutreten der Diffusion wesentlich complicirter. Indessen auch hier scheint ein Einblick in die Mechanik der Ionen ermöglicht zu werden durch die Berücksichtigung des von van't Hoff[2]) in die Theorie der Lösungen eingeführten osmotischen Druckes, der vollständig den Gasgesetzen gehorcht und zwischen den Ionen einer jeden Art als Partialdruck wirkend anzunehmen ist.

Nernst hat nämlich lediglich aus dem Zusammenwirken der osmotischen Partialdrucke und der von den Ladungen der Ionen ausgehenden electrostatischen Kräfte, unter Benutzung der bekannten Beweglichkeiten der Ionen, nicht nur die absoluten Diffusionscoëfficienten in sehr bemerkenswerther Uebereinstimmung mit den directen Beobachtungen berechnet[3]), sondern auch für die in ungleichmässig concentrirten Lösungen auftretenden electrischen Spannungsdifferenzen

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 36. 270. 1888.
2) van't Hoff, Svenska Vet.-Akad. Handlingar. **21.** Nr. 17. 1886.
3) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 613. 1888.

Ausdrücke abgeleitet[1]), die mit allen Erfahrungen, sowie auch mit der von H. v. Helmholtz[2]) entwickelten Theorie der Concentrationsketten in vollständigem Einklang stehen.

Die Wirksamkeit der electrostatischen Kräfte wurde von Nernst durch die Annahme in Rechnung gebracht, dass im Innern der Lösung gar keine freie Electricität auftreten darf; dadurch sind in der That jene Kräfte bestimmt. Diese Annahme entspricht zwar sehr angenähert den Gesetzen der Electrostatik, und reicht auch für die von Nernst verfolgten Zwecke vollständig aus; aber genau wäre sie nur dann, wenn die Ladungen der Ionen, electrostatisch gemessen, unendlich gross wären. Da nun die Ionen allerdings sehr grosse, aber doch angebbare electrostatische Ladungen besitzen, so folgt, dass, ehe die electrischen Kräfte in Wirksamkeit treten können, im allgemeinen eine endliche bestimmbare Menge freier Electricität sich in der Lösung gebildet haben muss.

Es schien mir daher von Interesse, zu untersuchen, zu welchen Folgerungen unter den geschilderten Gesichtspunkten eine strengere Durchführung der bekannten Principien der Electrostatik und der Hydrodynamik nöthigt für den allgemeineren Fall einer zugleich von beliebigen galvanischen Strömen durchflossenen Lösung mehrerer Electrolyte. Die Resultate sind in der nachfolgenden Arbeit mitgetheilt; ausser der Diffusion und der Electricitätserregung sind noch die Wärmewirkungen behandelt, für welche das Energieprincip zu eigenthümlichen Schlüssen Veranlassung gibt.

§ 1. Wanderung der Ionen und der Electricität.

Wir betrachten im Folgenden eine wässerige Lösung beliebiger binärer Electrolyte von gleichmässiger Temperatur[3]), aber ungleichmässiger Concentration. Die Verdünnung soll allenthalben so weit getrieben sein, dass auf das Verhalten der nichtdissociirten Molecüle keine Rücksicht genommen zu

1) W. Nernst, ibid. 4. p. 129. 1889.

2) H. v. Helmholtz, Berl. Ber vom 26. Nov. 1877.

3) Die unten mitgetheilten Zahlenbeispiele beziehen sich sämmtlich auf die Temperatur 18°.

werden braucht. Bekanntlich ist dieser Zustand um so näher erreicht, je langsamer die moleculare Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung noch wächst.

Die Zusammensetzung der Lösung in irgend einem Augenblick ist bekannt, wenn die osmotischen Drucke p, p', p'' ... aller positiven Ionenarten, sowie die q, q', q'' ... der negativen Ionenarten in jedem Raumpunkt x, y, z gegeben sind. Jede Ungleichmässigkeit eines dieser Partialdrucke liefert eine Kraft, welche das betreffende Ion von höherem zu tieferem Druck zu treiben sucht. Ausserdem kommen nur noch in Betracht die anziehenden und abstossenden Kräfte, welche von den freien Electricitäten innerhalb und ausserhalb der Lösung nach den allgemeinen Gesetzen der Electrostatik auf die electrischen Ladungen der Ionen ausgeübt werden.

Nun befinden sich in dem Raumelement $d\tau$ $(p/R)\,d\tau$ positive gr. Ionen der ersten Art, wobei R den osmotischen Druck eines gr. Ions im Volumen 1 bezeichnet, eine von der Natur des Ions unabhängige Constante.[1]) Auf diese Ionen wirkt die osmotische Kraft in irgend einer beliebig angenommenen Richtung ν mit der Componente $-(\partial p/\partial \nu)\,d\tau$, ferner die electrische Kraft in derselben Richtung mit der Componente $-(\partial \varphi/\partial \nu).\varepsilon.(p/R)\,d\tau$, wenn φ die Potentialfunction der gesammten freien Electricitäten, ε die electrische Ladung eines positiven gr. Ions bezeichnet.[2]) Dann wirkt im Ganzen auf ein einzelnes Ion in der Richtung ν die Kraftcomponente $-(R/p)(\partial p/\partial \nu) - \varepsilon(\partial \varphi/\partial \nu)$. Nun mögen die Beweglichkeiten der einzelnen Ionenarten, d. h. die Geschwindigkeit, welche ein gr. Ion unter Einwirkung der mechanischen Kraft 1 in dem Lösungsmittel annimmt, mit u, u', u''... für die positiven

1) R ist proportional der absoluten Temperatur. Bei 18°, wofür F. Kohlrausch die unten zu benutzenden Beweglichkeiten der Ionen bestimmte, ist R nach dem Gesetze von Boyle-Gay-Lussac-Avogadro $2{,}414 \cdot 10^{10}$ $[C^2 S^{-2} H]$. Dem Dimensionsausdruck im C.-G. S.-System ist hier, wie im Folgenden, das Zeichen der Einheit des Aequivalentgewichts beigefügt, damit man übersieht, ob und wie sich die Bedeutung der Zahl ändert, wenn man von $H = 1$ zu anderen Einheiten übergeht. Dies Verfahren ist zur Controle mancher Gleichungen nützlich.

2) Im electromagnetischen Maasse ist $\varepsilon = 9628$ $[C^{1/2} G^{-1/2} H]$. Natürlich ist φ dann auch in electromagnetischem Maasse auszudrücken.

Ionen, und mit v, v', v''... für die negativen Ionen bezeichnet werden[1]); dann ergibt sich die ν-Componente der Geschwindigkeit der betrachteten positiven Ionen durch Multiplication der obigen Kraft mit u, und schliesslich, da die im Volumen 1 enthaltene Anzahl dieser Ionen p/R ist, diejenige Anzahl der positiven Ionen erster Art, welche im Zeitelement dt durch ein Flächenelement $d\sigma$ nach der positiven Seite der Normalen ν hindurchgeht, zu:

$$(1) \qquad -u\left(\frac{\partial p}{\partial \nu}+\varepsilon\frac{p}{R}\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right)d\sigma\,dt.$$

Aehnliche Ausdrücke gelten für die übrigen Arten positiver Ionen mit den Partialdrucken p', p'... und den Beweglichkeiten u', u''..., wobei die Grössen q, ε und R ihre Bedeutung durch alle Ausdrücke behalten. Dagegen lautet für die negativen Ionen mit dem Partialdruck q und der Beweglichkeit v der Ausdruck für die durch $d\sigma$ nach derselben Seite strömende Anzahl:

$$-v\left(\frac{\partial q}{\partial \nu}-\varepsilon\frac{q}{R}\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right)d\sigma\,dt$$

und ähnlich für die übrigen Arten.

Fragt man nach der Gesammtzahl der (positiven und negativen) Ionen, welche in der Zeit dt das Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung ν passiren, so ergibt sich dieselbe durch Addition aller entsprechend gebildeten Ausdrücke. Man erhält hierfür, wenn man noch zur Abkürzung setzt:

$$U=up+u'p'+u''p''+\cdots$$
$$V=vq+v'q'+v''q''+\cdots$$
$$-\left\{\frac{\partial(U+V)}{\partial \nu}+\frac{\varepsilon}{R}(U-V)\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right\}d\sigma\,.\,dt.$$

Es bedeutet also:

$$(2) \qquad -\left\{\frac{\partial(U+V)}{\partial \nu}+\frac{\varepsilon}{R}(U-V)\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right\}=N,$$

die Gesammtzahl der Ionen, die in der Zeit 1 durch eine Fläche 1 nach der positiven Seite der Flächennormalen ν hindurchgeht. Hierbei ist natürlich die Zahl der entgegengesetzt wandernden Ionen als negativ in Abzug gebracht.

1) Die u und v sind von der Dimension: $[SH^{-1}]$.

Andererseits erhält man für die durch $d\sigma$ hindurchgehende Electricitätsmenge, da jedes positive Ion die Ladung ε, jedes negative die Ladung $-\varepsilon$ mit sich führt, den Ausdruck:

$$-\varepsilon\left\{\frac{\partial(U-V)}{\partial\nu}+\frac{\varepsilon}{R}(U+V)\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\right\}d\sigma.dt,$$

sodass die Componente der specifischen Stromintensität in der Richtung ν dargestellt wird durch:

$$-\varepsilon\left\{\frac{\partial(U-V)}{\partial\nu}+\frac{\varepsilon}{R}(U+V)\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\right\}=J_\nu. \tag{3}$$

Schreibt man diese Gleichung in der Form:

$$J_\nu:\left[\frac{\varepsilon^2}{R}(U+V)\right]=-\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}-\frac{R}{\varepsilon}\frac{\partial(U-V)}{\partial\nu}\Big/(U+V) \tag{4}$$

und vergleicht sie mit dem Ohm'schen Gesetz, so ergibt sich einmal, dass die specifische Leitungsfähigkeit der Lösung $=\varepsilon^2/R.(U+V)$, und ferner, dass in einer ungleichmässig concentrirten Lösung ausser dem Potentialgefälle noch eine andere, locale electromotorische Kraft wirksam ist, deren Grösse durch den letzten Ausdruck in obiger Gleichung gegeben wird. Daher muss im stromlosen Zustande ein bestimmtes Potentialgefälle auftreten.

§ 2. Vollständige Bewegungsgleichungen.

Die vorliegenden Gleichungen gestatten die Zahl der Ionen jeder Art zu berechnen, die im Zeitelement dt durch die 6 Seitenflächen eines Raumelements $d\tau=\partial x\,\partial y\,\partial z$ in dasselbe eintreten, und somit die zeitliche Aenderung der Concentration anzugeben. So liefert der Ausdruck (1) für die im ganzen eintretenden positiven Ionen der ersten Art in bekannter Bezeichnung die Anzahl:

$$u.\left[\Delta p+\frac{\varepsilon}{R}\cdot\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right)\right]d\tau.dt.$$

Da nun im Raumelement $p/R.d\tau$ Ionen vorhanden sind, so gibt der vorstehende Ausdruck die zeitliche Aenderung dieser Anzahl, und wir haben:

$$\frac{\partial p}{\partial t}=uR.\Delta p+u\varepsilon.\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right] \tag{5}$$

und ähnliche Gleichungen für die übrigen positiven Ionen. Ebenso erhält man für die negativen Ionen erster Art die Gleichung:

$$(6)\quad \frac{\partial q}{\partial t} = vR\Delta q - v\varepsilon.\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(q\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(q\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(q\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)\right]$$

u. s. w. für die übrigen Arten.

Diese Differentialgleichungen gestatten mit Hülfe der Grenzbedingungen den ganzen Verlauf der Bewegung zu berechnen, falls die Potentialfunction φ als Function von xyz und t bekannt ist. Das ist aber im allgemeinen von vornherein nicht der Fall, vielmehr muss φ erst aus einer besonderen Differentialgleichung bestimmt werden. Bezeichnen wir nämlich mit ϱ die räumliche Dichtigkeit der freien Electricität (im electromagnetischen Maasse), so ist einerseits wegen der Ladungen der Ionen:

$$\varrho = \frac{\varepsilon}{R}\cdot(p + p' + p'' + \ldots - q - q' - q'' - \ldots)$$

Andererseits aber haben wir die Identität[1]):

$$(7)\quad K.\Delta\varphi = -4\pi c^2.\varrho,$$

worin K die Dielectricitätsconstante[2]) des Wassers, c die nach Clausius so genannte kritische Geschwindigkeit[3]) bezeichnet; mithin:

$$K.\Delta\varphi = -4\pi c^2.(p + p' + \ldots - q - q' - \ldots)\cdot\frac{\varepsilon}{R}.$$

Addirt man nun die Gleichungen (5) für alle positiven Ionenarten und subtrahirt davon die Gleichungen (6) der negativen Ionenarten, so ergibt sich durch Einführung von $\Delta\varphi$ auf der linken Seite:

$$(8)\quad -\frac{K}{4\pi c^2}\cdot\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial t} = \varepsilon.\Delta(U - V) + \frac{\varepsilon^2}{R}\cdot\left[\frac{\partial}{\partial x}\left\{(U+V)\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right\} + \frac{\partial}{\partial y}\left\{(U+V)\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right\} + \frac{\partial}{\partial z}\left\{(U+V)\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right\}\right].$$

Aus dieser Gleichung ist die Aenderung von $\Delta\varphi$ mit der Zeit zu berechnen, wenn die Werthe der osmotischen

1) Sind nämlich φ_s und ϱ_s Potentialfunction und Dichte im electrostatischen Maasse, so ist $K.\Delta\varphi_s = -4\pi\varrho_s$. Andererseits ist $\varphi = c\varphi_s$ und $\varrho_s = c\varrho$.

2) K etwa = 80 nach E. Cohn, Wied. Ann. 38. p. 42. 1889.

3) $c = 3.10^{10}\,[CS^{-1}]$.

Partialdrucke, also auch U und V, sowie φ für irgend einen Anfangszustand im ganzen Raum gegeben sind. Mit Hülfe von φ lassen sich dann aus den obigen Gleichungen die Wanderungen der einzelnen Ionen zu jeder Zeit berechnen. Charakteristisch für die letzte Differentialgleichung ist aber der grosse Werth des Coëfficienten c^2 links im Nenner. Er hat zur Folge, dass sich $\Delta\varphi$ und somit auch φ bei beliebig gegebenem Anfangszustand ungeheuer schnell mit der Zeit ändert im Vergleich zu den Aenderungen der osmotischen Partialdrucke und der Concentrationen, d. h. es laden sich alle Theile der Lösung fast momentan mit freier Electricität. Sobald dies geschehen ist, d. h. sobald $\Delta\varphi$ sich nicht mehr sehr stark mit der Zeit ändert, wird die linke Seite der letzten Gleichung nahezu $= 0$ und wir erhalten eine Differentialgleichung für φ, in der die Zeit nicht mehr explicite vorkommt. Der ganze bei beliebig gegebenem Anfangszustand sich abspielende Process zerfällt also in zwei verschiedene Theile: den „Ladungsvorgang" und den eigentlichen Diffusionsvorgang. Der erstere nimmt sehr kurze Zeit in Anspruch, sodass währenddessen die Concentrationen wesentlich als unverändert angesehen werden können; sein Ende ist erreicht, wenn φ überall den aus der folgenden Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[(U+V)\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right]+\frac{\partial}{\partial y}\left[(U+V)\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right]+\frac{\partial}{\partial z}\left[(U+V)\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right]+\frac{R}{\varepsilon}\cdot\Delta(U-V)=0 \tag{9}$$

hervorgehenden Werth angenommen hat. Von da ab erfolgt die Diffusion, indem φ beständig dieser Gleichung gehorcht und $\Delta\varphi$, sowie die electrischen Ladungen sich nur mehr langsam, nach Maassgabe der Concentrationen, ändern.

Wiewohl die Dauer des Ladungsvorgangs experimentell nicht festzustellen sein dürfte, so ist es doch von Interesse, dass wir aus der Theorie eine Vorstellung von der Grössenordnung dieser Zeit gewinnen, wie unten an einem einfachen Fall näher erörtert werden soll.

Wir beschäftigen uns zunächst immer nur mit dem langsamer verlaufenden Hauptvorgang, für welchen die letzte Gleichung gilt. Aus ihr geht sogleich durch Integration

über einen beliebigen Raum innerhalb der Lösung mit der Oberfläche $d\sigma$ und der inneren Normalen ν die Beziehung hervor:

$$\int d\sigma . \left[(U+V) \frac{\partial q}{\partial \nu} + \frac{R}{\varepsilon} . \frac{\partial (U-V)}{\partial \nu} \right] = 0,$$

oder mit Benutzung von Gleichung (3):

$$\int d\sigma . J_\nu = 0 ,$$

d. h. durch eine geschlossene Fläche strömt im ganzen keine Electricität ein oder aus. Ferner besagt die Gleichung (7), dass die Dichte ϱ der freien Electricität allenthalben sehr klein ist, von der Ordnung $1/c^2$ (im electrostatischen Maasse wäre sie von der Ordnung $1/c$), sodass die in einem Raumtheil enthaltenen positiven und negativen Ionen an Zahl sehr annähernd gleich sind. Also:

$$p + p' + p'' + \ldots = q + q' + q'' + \ldots \tag{10}$$

Diese Gleichung bildet bekanntlich den Ausgangspunkt der Nernst'schen Untersuchungen.

§ 3. Bestimmung der Potentialfunction.

Wir wollen zunächst nachweisen, dass durch die Differentialgleichung (9) die Potentialfunction φ im ganzen Innern der Lösung bis auf eine additive Constante bestimmt wird, falls man die Zusammensetzung der Lösung, also auch U und V, allenthalben kennt und ausserdem weiss, ob und welche Ströme von aussen in die Lösung eintreten. Letzteres ist der Fall, wenn für jedes Element der Oberfläche der Werth der specifischen Stromintensität J_ν gegeben ist; dies wollen wir daher annehmen. Die Werthe von J_ν an der Oberfläche sind nicht vollkommen beliebig, sondern müssen der vorletzten Gleichung des vorigen § genügen.

Hierdurch sind nun nach Gleichung (3) auch die Werthe von $\partial\varphi/\partial\nu$ an der ganzen Oberfläche gegeben.

Die Frage, ob unsere Differentialgleichung überhaupt immer eine Lösung zulässt, lässt sich ebenso wie für die speciellere Gleichung $\Delta\varphi = 0$ beantworten; dass aber diese Lösung bis auf eine additive Constante eindeutig ist, ergibt sich aus folgender Betrachtung: Es mögen die Functionen φ und φ' beides Lösungen der Aufgabe vorstellen. Setzen wir

dann $\varphi' - \varphi = \varphi_0$, so ist an der Oberfläche $\partial\varphi_0/\partial\nu = 0$ und im Innern:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[(U+V)\frac{\partial\varphi_0}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[(U+V)\frac{\partial\varphi_0}{\partial y}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[(U+V)\frac{\partial\varphi_0}{\partial z}\right] = 0.$$

Daraus ergibt sich durch Umformung des folgenden über die ganze Lösung erstreckten Raumintegrals:

$$\begin{aligned}&\int d\tau\,(U+V)\cdot\left[\left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial z}\right)^2\right]\\ &= -\int d\tau\,\varphi_0\cdot\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left[(U+V)\frac{\partial\varphi_0}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[(U+V)\frac{\partial\varphi_0}{\partial y}\right]\right.\\ &\left. + \frac{\partial}{\partial z}\left[(U+V)\frac{\partial\varphi_0}{\partial z}\right]\right\} - \int d\sigma\cdot\varphi_0\,(U+V)\frac{\partial\varphi_0}{\partial\nu} = 0\end{aligned}$$

und, da $U+V$ wesentlich positiv, $\varphi_0 = \text{const.}$, wie zu beweisen war.

Durch die Potentialfunction φ ist natürlich auch die electrische Stromintensität, sowie die Dichtigkeit der freien Electricität in allen Punkten der Lösung eindeutig bestimmt. Die Dichtigkeit der Oberflächenladung hängt wesentlich mit von der Beschaffenheit der angrenzenden Körper ab, über die wir keine besondere Voraussetzung machen wollen. Hieraus geht nun aber auch der zeitliche Verlauf aller sich in der Lösung abspielender Processe eindeutig hervor. Denn wenn etwa für $t = 0$ alle osmotischen Partialdrucke, sowie für alle Zeiten die specifischen Stromintensitäten J_ν an der Oberfläche gegeben sind, so berechnet sich zunächst φ und dann aus den Gleichungen (5) und (6) die im Zeitelement dt eintretenden Aenderungen der osmotischen Drucke. Dadurch ist dann wieder φ für das erste Zeitelement bestimmt, und so entwickelt sich der Vorgang eindeutig weiter. Man sieht ferner durch Vergleichung der Gleichungen (5) und (9) leicht ein, dass der Einfluss, welchen das Potentialgefälle auf die Bewegung der Ionen ausübt, von derselben Grössenordnung ist, wie der aus der ungleichen Vertheilung des osmotischen Druckes resultirende.

Endlich führen wir noch einen einfachen, aber wichtigen Satz an, der zuerst von Nernst[1]) ausgesprochen und als das Superpositionsprincip der electromotorischen Wirkungen

1) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 4. p. 133. 1889.

bezeichnet worden ist. Offenbar bleiben alle zur Bestimmung der Bewegung dienenden Gleichungen ungeändert, wenn man in ihnen statt der Grössen $p, p' \ldots q, q' \ldots U, V, J$, die n-fachen Ausdrücke setzt, wo n eine beliebige constante positive Zahl bedeutet. Daraus folgt, dass eine Ver-n-fachung sämmtlicher Concentrationen, sowie der Dichte des von Aussen eintretenden Stromes keinerlei Aenderung der Potentialfunction, electrischen Dichte und der damit zusammenhängenden Grössen hervorbringt, und dass auch der ganze zeitliche Verlauf des eintretenden Processes sich einfach durch Multiplication der obigen Grössen mit n ergibt, während die Werthe der Potentialfunction von dieser Veränderung nicht mit betroffen werden. Es ist jedoch hervorzuheben, dass dieser Satz nur für den Hauptvorgang, nicht auch zugleich für den Ladungsvorgang gilt; er würde also seine Bedeutung verlieren, wenn die kritische Geschwindigkeit c einen wesentlich kleineren Werth besässe.

§ 4. Wärmeerzeugung.

Richten wir unseren Blick nun auf den Umsatz der Energien, wie er in einer ungleichmässig concentrirten und von Strömen durchflossenen electrolytischen Lösung der betrachteten Art stattfindet, unter Benutzung der vorliegenden Gleichungen. Zunächst fragen wir nach den verschiedenen Energiearten, die hierbei möglicher Weise in Betracht kommen.

Im Innern der Lösung existirt erstens die von den Wirkungen der freien Electricitäten herrührende electrostatische Energie, die aber offenbar verschwindend klein ist. Denn ihre Grösse ist von der Ordnung $\varrho_s^2 = \varrho^2 c^2$, folglich, da ϱ nach p. 169 von der Ordnung $1/c^2$ ist, hier nicht mehr in Betracht kommend.

Zweitens wäre zu berücksichtigen eine etwa vorhandene Energieart, die aus der Wechselwirkung zwischen Electricität und ponderabler Materie entspringt und die ich als „electromoleculare“ Energie bezeichnet habe. Aber auch diese fällt hier fort, weil die Ionen ihre electrischen Ladungen unverändert behalten. Drittens entfällt auch die potentielle moleculare Energie, weil alle Ionen beständig dissociirt

sind und sich unabhängig bewegen, sowie die kinetische Energie der geordneten Bewegung, welche die Quadrate der Ionengeschwindigkeiten enthält.

Es bleibt also zur Berücksichtigung übrig nur die Wärme. Alle Energievorgänge im Innern beschränken sich auf Wärmeerscheinungen, zu deren Berechnung wir jetzt übergehen. Dabei können wir auf doppelte Weise verfahren: entweder betrachten wir direct die sich in irgend einem Raumtheil der Lösung abspielenden Wärmevorgänge, oder wir untersuchen nur die Vorgänge an der Oberfläche des Raumes und benutzen dann den bekannten Satz, dass die Energieänderung eines Systems gemessen wird durch die von aussen in das System übergeführte Energie. Wir wollen beide Methoden nacheinander anwenden, zuerst die directere.

Durch die Beobachtung der Wirkungen eines Stromes, der durch einen gleichmässig concentrirten Electrolyten fliesst, ist festgestellt, dass im Innern desselben positive (Joule'sche) Wärme erzeugt wird, die ganz nach Art der Reibungswärme entsteht und daher gewöhnlich einer Reibung zwischen den bewegten Ionen und dem Lösungsmittel zugeschrieben wird. Den Thatsachen wird genügt, wenn die erzeugte Wärme gleich der Arbeit gesetzt wird, welche die bewegenden Kräfte an allen Ionen leisten. Diesen Satz müssen wir also auch in unserem allgemeineren Falle entsprechend zur Anwendung bringen, wo wir es ausser mit den electrostatischen, von dem Potentialgefälle herrührenden Kräften noch mit den osmotischen Druckdifferenzen zu thun haben, und zwar kann es bei der Berechnung der „Reibungswärme“ offenbar keinen Unterschied ausmachen, ob und zu welchem Betrage die bewegende Kraft electrischen oder osmotischen Ursprungs ist. Die Reibungswärme ist vielmehr stets gleich der Arbeit der ganzen bewegenden Kraft zu setzen, derselben Kraft, durch welche die Geschwindigkeit der Ionen bestimmt wird. Hiernach erhalten wir durch Multiplication der drei Kraftcomponenten mit den entsprechenden Geschwindigkeitscomponenten, wie sie oben auf p. 164 f. berechnet worden sind, für die Reibungswärme, welche im Zeitelement dt von den im Raumelement dr befindlichen positiven Ionen erster Art erzeugt wird, folgenden positiven Ausdruck:

$$\left[\left(\frac{R}{p}\frac{\partial p}{\partial x}+\varepsilon\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{R}{p}\frac{\partial p}{\partial y}+\varepsilon\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{R}{p}\frac{\partial p}{\partial z}+\varepsilon\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right]u\cdot\frac{p}{R}d\tau.dt,$$

dem sich ähnlich gebildete für die übrigen positiven und für die negativen Ionen anschliessen. Die Summe aller dieser Ausdrücke ergibt die in der Zeit dt im Raumelement $d\tau$ erzeugte Reibungswärme.

Woher stammt nun aber diese Reibungswärme? Sie kann doch nur entweder auf Kosten einer anderen Energieart im Innern oder durch das Eintreten von äusseren Wirkungen entstehen. Im Falle einer gleichmässig concentrirten Lösung, wo die osmotischen Kräfte fehlen, wird die Joule'sche Wärme bekanntlich von den äusseren electrischen Kräften geliefert, welche die Electricität von höheren zu tieferen Potentialwerthen durch die Lösung treiben. Hier genügt aber diese electrische Arbeit im allgemeinen nicht, um die berechnete Wärme zu erklären, da die osmotischen Kräfte ebensowohl die Ionen in Bewegung setzen und Reibungswärme erzeugen. Solange wir also bei den gemachten Annahmen stehen bleiben, widerspricht die Berechnung der Wärme dem Energieprincip, und wir lassen in der Darstellung eine Lücke, die nothwendig ausgefüllt werden muss.

Nun ist es in der That möglich, durch eine neue, einfache Voraussetzung diese Lücke zu ergänzen, nämlich durch die Hypothese, dass die Analogie, die in dem Verhalten der gelösten Ionen mit dem der Molecüle eines Gases besteht, sich auch auf die Wärmeerzeugung durch Compression, resp. Dilatation erstreckt.

Wenn die Ionen durch den osmotischen Druck comprimirt werden, so entsteht hiernach ein der Compressionsarbeit äquivalenter Betrag von Wärme, und umgekehrt: durch Ausdehnung der Ionen unter Ueberwindung des osmotischen Druckes wird eine entsprechende Wärmemenge absorbirt.

Diese Annahme ergibt, wie im nächsten Paragraph gezeigt werden wird, eine vollständige Befriedigung des Energieprincips. Nach dem Gesagten ist es leicht, die „Compressionswärme“ in irgend einem Raumtheil der Lösung zu berechnen; man hat nur für jede Art von Ionen die Volumenverkleinerung mit ihrem osmotischen Partialdruck

zu multipliciren. So ergibt sich durch kurze Rechnung[1]) für die Compressionswärme, welche im Zeitelement dt von den im Raumelement $d\tau$ befindlichen positiven Ionen erster Art erzeugt wird, folgender Ausdruck:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{R}{p}\frac{\partial p}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{R}{p}\frac{\partial p}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{R}{p}\frac{\partial p}{\partial z}\right)+\varepsilon.\Delta\varphi\right]up\,d\tau.dt$$

u. s. w. für die übrigen positiven und für die negativen Ionenarten. Durch Summation erhält man die ganze Compressionswärme im Raumelement $d\tau$.

Durch Zusammenfassung der Ausdrücke für die Reibungswärme und Compressionswärme erhalten wir die ganze erzeugte Wärme, und zwar zunächst soweit sie von den positiven Ionen erster Art herrührt, durch Addition der beiden letzten Formeln:

$$\left\{R.\Delta p+2\varepsilon.\left(\frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial\varphi}{\partial y}+\frac{\partial p}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right.$$
$$\left.+\varepsilon^2\frac{p}{R}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right]+\varepsilon p\Delta\varphi\right\}u\,d\tau.dt.$$

Dies ergibt endlich für die ganze in der Zeit dt im Raumelement $d\tau$ erzeugte Wärme durch Addition über alle positiven und negativen Ionen den Ausdruck:

$$\left\{R\Delta(U+V)+2\varepsilon\left[\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial(U-V)}{\partial x}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial(U-V)}{\partial y}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial(U-V)}{\partial z}\right]\right.$$
$$\left.+\frac{\varepsilon^2}{R}(U+V)\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right]+\varepsilon(U-V)\Delta\varphi\right\}d\tau.dt.$$

Um die in einem endlichen Raum erzeugte Wärme W zu erhalten, hat man über alle Elemente $d\tau$ des Raumes zu integriren. Das so entstehende Raumintegral verwandelt sich aber unter Berücksichtigung der Gleichung (9) vollständig in folgendes Flächenintegral, zu erstrecken über alle Elemente $d\sigma$ der Oberfläche des Raumes mit der inneren Normalen ν:

$$W=-dt.\int d\sigma\left[R\frac{\partial(U+V)}{\partial\nu}+\varepsilon(U-V)\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}+\varepsilon\varphi\frac{\partial(U-V)}{\partial\nu}\right.$$
$$\left.+\frac{\varepsilon^2}{R}\varphi(U+V)\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\right].$$

1) Eine ausführlichere Darstellung erscheint um so weniger nothwendig, weil dieselben Resultate im nächsten Paragraph auf kürzerem Wege gewonnen werden.

Statt dessen kann man einfacher schreiben, nach den Gleichungen (2) und (3):

$$W = dt . \int d\sigma . (R N_\nu + \varphi J_\nu).$$

Die Bedeutung dieses Ausdrucks werden wir im nächsten Paragraph besprechen.

§ 5. Andere Berechnung der Wärmeerzeugung.

Nach dem Energieprincip muss die Energieveränderung, also in unserem Fall die Wärmeerzeugung in irgend einem Raumtheil der Lösung äquivalent sein dem Arbeitswerth der von aussen auf diesen Raum ausgeübten Wirkungen. Letztere bestehen aber in unserem Fall einmal in electrostatischer Arbeit, dadurch dass die Electricität im allgemeinen den Raum mit anderer Spannung verlässt, als sie ihn betritt, und ferner in osmotischer Arbeit, dadurch dass die Ionen des Raumes von dem osmotischen Druck comprimirt, resp. gegen ihn dilatirt werden. Beide Arten von Arbeiten finden an der ganzen Oberfläche des Raumes statt und lassen sich leicht angeben.

Die electrostatische Arbeit wird gemessen durch das Product der hindurchgegangenen Electricitätsmenge in den Betrag der electrischen Spannung, durch den dieselbe „hinabgesunken ist; dadurch erhalten wir, da „in der Zeit dt durch ein Oberflächenelement $d\sigma$ mit der inneren Normalen ν die Electricitätsmenge $J_\nu d\sigma dt$ in den Raum eintritt, den Ausdruck:

$$dt \int J_\nu \varphi \, d\sigma$$

als Betrag der electrostatischen Arbeit. Andererseits ergibt sich die osmotische Arbeit in dem Flächenelement $d\sigma$ für eine bestimmte Ionenart durch Multiplication des osmotischen Partialdruckes mit der Volumenverminderung des Raumes, welche durch die Bewegung der Ionen an dieser Stelle hervorgerufen wird. Letztere ist aber gleich dem Producte aus dt, $d\sigma$ und der Normalcomponente der Geschwindigkeit, die wir oben p. 165 berechnet haben. So erhalten wir für die osmotische Arbeit, die an den positiven Ionen der ersten Art geleistet wird:

$$p \,.\, dt \,.\, d\sigma \,.\left(-\frac{R}{p}\frac{\partial p}{\partial \nu} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right) u = -\, dt \,.\, d\sigma \left(R\frac{\partial p}{\partial \nu} + \varepsilon p \frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right) u$$

und entsprechende Ausdrücke für die übrigen positiven Ionen. Für die negativen Ionen der ersten Art lautet die osmotische Arbeit:

$$-\, dt \,.\, d\sigma \left(R\frac{\partial q}{\partial \nu} - \varepsilon q \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right) v,$$

sodass wir schliesslich durch Addition die ganze osmotische Arbeit in der Form erhalten:

$$-\, dt \,.\, d\sigma \left(R\frac{\partial (U+V)}{\partial \nu} + \varepsilon (U-V)\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right) = dt\, d\sigma\, R N_\nu,$$

wobei N_ν wieder durch Gleichung (2) definirt ist.

Ueber alle Oberflächenelemente $d\sigma$ integrirt und zur electrischen Arbeit addirt, ergibt sich der Gesammtbetrag des Arbeitswerthes der äusseren Wirkungen und somit die im betrachteten Raum erzeugte Wärme zu:

$$W = dt \int d\sigma (R N_\nu + \varphi J_\nu) \tag{11}$$

identisch mit dem auf directem Wege hergeleiteten Ausdruck am Schluss des vorigen Paragraphen. Das Energieprincip ist somit durch die von uns gemachten Annahmen allenthalben erfüllt.

Die auffallend einfache Form des Ausdrucks für die osmotische Arbeit veranlasst noch zu einer besonderen Betrachtung. Man erhält die durch die osmotische Arbeit in irgend einem Raumtheil der Lösung erzeugte Wärme, wenn man von dieser Arbeit ganz absieht und nur annimmt, dass jedes gr. Ion (einerlei ob positiv oder negativ) bei seiner Wanderung die Wärmemenge R[1]) mit sich führt. Denn da durch das Element $d\sigma$ im ganzen $dt\, d\sigma\, N_\nu$ Ionen in den Raum eintreten, liefert diese Annahme für die im ganzen Raume erzeugte Wärme gerade den oben berechneten Werth. Ob hiermit nur eine bequeme mathematische Beziehung nachgewiesen ist, oder ob es sich empfehlen wird, an diese einfache Gesetzmässigkeit besondere physikalische Vorstellungen zu knüpfen, möchte ich hier noch nicht erörtern. Bemerkenswerth ist immerhin der eigenthümliche Zusammenhang der hier ge-

1) R beträgt bei 18° $2{,}414 \,.\, 10^{10} : 424{,}36 \,.\, 10^5 = 568{,}9$ g Calorien.

schilderten Vorstellung mit der Hypothese von F. Kohlrausch[1]) über die Mitführung von Wärme durch Electricität. Allerdings muss wenigstens vorläufig dieser Zusammenhang noch ein ziemlich oberflächlicher genannt werden, da wir es hier mit electrolytischer Leitung und mit gleichmässiger Temperatur zu thun haben.

Wenn gar kein Strom durch die Lösung geht, ($J_\nu = 0$), also nur einfache Diffusion stattfindet, ist die in irgend einem Raumtheil der Lösung erzeugte Wärme einfach gleich R mal der Zahl der eingetretenen Ionen. Bei der Diffusion eines Electrolyten aus einer Lösung in eine stärker verdünnte Lösung muss sich also die letztere erwärmen, die andere abkühlen, gerade so wie das beim Ausströmen eines freien Gases der Fall ist. Versuche darüber sind mir nicht bekannt, ein specieller Fall soll unten näher besprochen werden. Im allgemeinen hängt hiernach die in einem Electrolyten erzeugte Wärme von zwei Umständen ab: 1) von der Bewegung der Electricität, 2) von der Bewegung der Materie. Die Electricitätsbewegung erzeugt Wärme, indem die Electricität von höheren Potentialwerthen zu tieferen übergeht, die Bewegung der Materie erzeugt Wärme, indem jedes Ion die Wärmemenge R mit sich führt, sodass eine Anhäufung von Ionen in einem Raume jedesmal eine Wärmeerzeugung bedingt, die nur abhängt von der Zahl der hinzugekommenen Ionen.

§ 6. Beschränkung auf eine Raumcoordinate.

Die Gleichungen vereinfachen sich erheblich, wenn man alle Veränderlichen von y und z unabhängig annimmt; ausserdem wollen wir im Folgenden immer voraussetzen, dass die Lösung sich von $x = -\infty$ bis $x = +\infty$ erstreckt. Dann lässt sich die Gleichung (9) nach x integriren, und wir erhalten:

$$(U+V)\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{R}{\varepsilon}\frac{\partial (U-V)}{dx} = f(t).$$

Die Integrationsconstante $f(t)$ hat eine einfache Bedeutung; denn es ist nach Gleichung (3):

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **156.** p. 601. 1875.

$$-\varepsilon\left\{\frac{\partial(U-V)}{\partial x}+\frac{\varepsilon}{R}(U+V)\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right\}=J=-\frac{\varepsilon^2}{R}\cdot f(t),$$

wobei J die Dichte des durch die Lösung gehenden Stromes bedeutet, positiv, wenn der Strom in der Richtung der wachsenden x fliesst. Dieser Strom muss also an allen Stellen der Lösung derselbe sein und darf sich nur mit der Zeit ändern. Wir wollen voraussetzen, dass durch die Lösung ein constanter gegebener Strom geschickt wird; dann ist $J=$ const. und:

$$(U+V)\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{R}{\varepsilon}\frac{\partial(U-V)}{\partial x}+\frac{R}{\varepsilon^2}J=0.$$

Der hieraus entspringende Werth von $\partial\varphi/\partial x$ ist in die allgemeinen Bewegungsgleichungen (5) und (6) einzusetzen, wodurch dann der ganze Vorgang, bei beliebig gegebenem Anfangszustande, eindeutig bestimmt ist.

Für $J=0$ besteht in der Lösung das Potentialgefälle:

$$-\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{R}{\varepsilon}\cdot\frac{\frac{\partial(U-V)}{\partial x}}{U+V}, \tag{12}$$

vgl. oben Gleichung (4).

§ 7. Lösung eines einzigen Electrolyten.

Eine besonders einfache Form nehmen die Bewegungsgleichungen an für den Fall eines einzigen, aus einem positiven und einem negativen Ion bestehenden Electrolyten. Dann ist: $U=up$, $V=vq$, und nach (10): $p=q$, sodass nach dem vorigen Paragraphen:

$$-\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{R}{\varepsilon}\cdot\frac{u-v}{u+v}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}\cdot\frac{1}{p}+\frac{R}{\varepsilon^2}\cdot\frac{J}{(u+v)\cdot p}.$$

Im stromlosen Zustand besteht zwischen zwei Stellen der Lösung mit den osmotischen Drucken p und p' die Potentialdifferenz:

$$\varphi'-\varphi=\frac{R}{\varepsilon}\cdot\frac{u-v}{u+v}\cdot\log\frac{p}{p'},$$

sodass für $u>v$ (wie bei HCl) die concentrirtere Stelle der Lösung ein tieferes Potential besitzt.[1])

1) Vgl. Nernst, Zeitschr. für phys. Chem. 2. p. 635. 1888. Dort ist nur das Vorzeichen des Potentials P abweichend von dem gewöhnlichen Sinne genommen.

Setzen wir den Werth von $\partial\varphi/\partial x$ in die Bewegungsgleichung (5) oder (6) ein, so erhalten wir unter Fortfall von J die Gleichung der Diffusion:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = R \cdot \frac{2uv}{u+v} \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}. \tag{13}$$

Die Diffusion eines einzigen Electrolyten geht also unabhängig von einem etwa hindurchgeschickten Strome vor sich, was im allgemeinen, für mehrere Electrolyte, nicht gilt.

Die Dichtigkeit ϱ der freien Electricität an irgend einer Stelle der Lösung ist gegeben durch die Gleichung (7):

$$\varrho = -\frac{K \cdot \Delta\varphi}{4\pi c^2},$$

also hier:
$$\varrho = \frac{K}{4\pi c^2} \cdot \frac{R}{\varepsilon} \left[\frac{u-v}{u+v} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{J}{\varepsilon (u+v)} \cdot \frac{\partial \frac{1}{p}}{\partial x} \right].$$

Im stromlosen Zustand ist mithin bei constantem Concentrationsgefälle ($\partial p/\partial x = \text{const.}$) die Dichtigkeit der freien Electricität im Inneren der Lösung der Differenz $(u - v)$ an Vorzeichen entgegengesetzt, also für HCl negativ. Sie ist dann ausserdem proportional dem Quadrate des Concentrationsgefälles und umgekehrt proportional dem Quadrate der Concentration. Nehmen wir z. B. eine Salzsäurelösung, deren absolute Concentration (Anzahl gr. Molecüle im ccm) sich längs 1 cm gleichmässig um 0,001 verändert, so ist an der Stelle, wo die Concentration 0,001 ist, (1 g Molecül im Liter) $(1/p)\,(\partial p/\partial x) = 1$. An dieser Stelle beträgt mithin die electrische Dichte:

$$\varrho = -\frac{K}{4\pi c^2} \cdot \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{u-v}{u+v} = -1{,}186 \cdot 10^{-14},$$

wobei die oben angeführten Werthe der Constanten K, c, R, ε, sowie das Verhältniss $u:v = 272:54$ [1]) benutzt ist. D. h. die beschriebene Salzsäurelösung enthält an der bezeichneten Stelle im Cubikcentimeter etwa 10^{-14} electromagnetische Einheiten oder 10^{-13} Coulombs freie negative Electricität. Dass ϱ bei der Concentration 0 gleich $-\infty$ wird, hängt mit dem Unendlichwerden des Potentials zusammen.

Fragen wir weiter nach der Wanderung der Materie, d. h. nach der Zahl der positiven und negativen Ionen, die

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**. 214. 1885.

in der Zeit 1 in der Richtung der wachsenden x durch den Querschnitt 1 gehen, so liefert uns hierfür die Gleichung (2):

$$N = -\left\{\frac{\partial (U+V)}{\partial x} + \frac{\varepsilon}{R}(U-V)\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right\}.$$

oder mit Berücksichtigung der am Anfang dieses Paragraphen aufgestellten Werthe von U, V und $\partial\varphi/\partial x$:

$$N = -\frac{4uv}{u+v}\frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{u-v}{u+v}\cdot\frac{J}{\varepsilon}.$$

Die beiden Glieder auf der rechten Seite entsprechen dem Einfluss der gewöhnlichen Diffusion und dem des hindurchgehenden Stromes. Die Uebereinstimmung des ersten mit der Erfahrung hat Nernst[1]) nachgewiesen, die des zweiten erhellt unmittelbar aus den Ueberführungszahlen der Ionen.

Was endlich die Wärmeerzeugung in irgend einem zwischen den Punkten x und x' gelegenen Theil der Lösung betrifft, so ergibt sie sich aus der Gleichung (11) des § 5, bezogen auf die Zeit 1 und den Querschnitt 1 folgendermassen:

$$W = R(N - N') + J(\varphi - \varphi'),$$

worin N, N' und φ, φ' den Werthen x und $x' > x$ entsprechen. Durch Einsetzung der gefundenen Ausdrücke für N und φ erhalten wir folgenden Betrag:

$$(14)\qquad \begin{cases} W = R\cdot\dfrac{4uv}{u+v}\left[\left(\dfrac{\partial \rho}{\partial x}\right)' - \left(\dfrac{\partial \rho}{\partial x}\right)\right] \\ + \dfrac{R}{\varepsilon}\cdot\dfrac{u-v}{u+v}\log\dfrac{p'}{p}\cdot J + \dfrac{R}{\varepsilon^2(u+v)}\cdot\displaystyle\int_x^{x'}\dfrac{dx}{p}\cdot J^2. \end{cases}$$

Die erzeugte Wärme besteht also aus drei Theilen. Der erste ist unabhängig vom Strome, positiv oder negativ, und entspricht der osmotischen Arbeit. Sein Werth hängt nur ab von der Zu- oder Abnahme der Gesammtzahl der Ionen. Der zweite Theil ist proportional der Stromintensität, positiv oder negativ, und rührt her von der Ueberwindung der in der Lösung bestehenden electrischen Spannungen. Der dritte Theil endlich ist positiv und gibt die Joule'sche Wärme.

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 627 f. 1888.

§ 8. Zwei gleichmässig concentrirte Lösungen.

Um die erhaltenen Schlüsse noch mehr zu specialisiren, betrachten wir die Diffusion zweier gleichmässig concentrirter Lösungen eines Electrolyten, wenn gleichzeitig ein constanter Strom J hindurchgeht. Für $t = 0$ sei also p von $x = -\infty$ bis $x = 0$ constant $= p_1$ und von $x = 0$ bis $x = +\infty$ constant $= p_2$; dann wird die Lösung der Differentialgleichung (13), wie leicht zu verificiren:

$$p = \frac{p_1 + p_2}{2} - \frac{p_1 - p_2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-\omega^2} d\omega . \tag{15}$$

Hier ist zur Abkürzung $R.(2uv)/(u+v) = a^2$ gesetzt. Die Quadratwurzeln sind positiv zu nehmen. Dadurch ist für alle Zeiten der Vorgang eindeutig bestimmt. Die Differentialquotienten von p nach x erhalten folgende Werthe:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{p_1 - p_2}{2a\sqrt{\pi t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2 t}}, \tag{16}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{(p_1 - p_2)\, x}{4a^3 \sqrt{\pi} t^3} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2 t}}. \tag{17}$$

Im Querschnitt $x = 0$ ist für alle Zeiten:

$$p_0 = \frac{p_1 + p_2}{2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_0 = -\frac{p_1 - p_2}{2a\sqrt{\pi t}}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\right)_0 = 0 .$$

Hieraus ergeben sich unmittelbar die Ausdrücke für die electrischen Spannungsdifferenzen $\varphi' - \varphi$, die Dichte der freien Electricität ϱ, die Zahl der diffundirenden Ionen N, die erzeugte Wärme W als Functionen von Ort und Zeit. Betrachten wir noch specieller den Fall der einfachen Diffusion, wo $J = 0$.

Die Dichte ϱ der freien Electricitäten beschränkt sich dann für $t = 0$ auf eine im Querschnitt $x = 0$ gelegene Doppelschicht, entsprechend dem Sprunge der Potentialfunction φ an dieser Stelle. Mit wachsendem t breiten sich die beiden entgegengesetzt geladenen einfachen Schichten langsam räumlich aus, doch im allgemeinen nicht so, dass die Fläche $x = 0$ ihre Grenze bildet, sondern so, dass die freie Electricität in dieser Fläche das Vorzeichen des langsamer wandernden Ions hat, also bei HCl das negative.

Berechnen wir endlich noch die Wärme, welche in der Zeit dt im ganzen auf einer Seite der ursprünglichen Trennungsfläche, also etwa zwischen $x = 0$ und $x' = \infty$ (Lösung p_2) erzeugt wird, so haben wir hierfür nach Gleichung (14) bezogen auf den Querschnitt 1:

$$- R \cdot \frac{4uv}{u+v} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_0 dt = \frac{2uv(p_1 - p_2)R}{(u+v)a\sqrt{\pi t}} dt.$$

Daraus ergibt sich durch Integration über t von 0 bis t die vom Anfang der Diffusion bis zur Zeit t erzeugte Wärme, unter Berücksichtigung des Werthes der Constanten a, zu:

$$(p_1 - p_2) \cdot \sqrt{\frac{8uvR}{\pi(u+v)}} t.$$

Dieser Ausdruck ist positiv für $p_1 > p_2$, also wird durch die Diffusion in der verdünnten Lösung Wärme erzeugt, in der concentrirteren ebensoviel Wärme absorbirt. Dass dieselbe mit t ohne Ende wächst, rührt davon her, dass die Lösungen sich beide ins Unendliche erstrecken, und also der Diffusionsprocess niemals ein Ende nimmt.

Betrachten wir beispielsweise eine Normallösung Salzsäure, die in reines Wasser diffundirt, so ist $p_2 = 0$, $p_1 = 0{,}001\ R$, ferner $u : v$ wieder $= 272 : 54$, endlich der absolute Werth von $u = 3{,}1 \cdot 10^{-15}\ [SH^{-1}]$.[1]) Dann wird in der ersten Stunde nach Beginn der Diffusion ($t = 60^2$) auf der Seite des reinen Wassers für jeden Quadratcentimeter Querschnitt folgende calorimetrisch gemessene Wärme erzeugt:

$$\frac{0{,}001 \cdot 2{,}414 \cdot 10^{10} \cdot 60}{424{,}36 \cdot 10^5} \sqrt{\frac{8 \cdot 3{,}1 \cdot 10^{-15} \cdot 54 \cdot 2{,}414 \cdot 10^{10}}{\pi \cdot 326}} = 0{,}19\ \text{g Calorien}.$$

Die einzige, nicht unerhebliche Correction, welcher diese Zahl noch zu unterliegen hätte, wird durch den Umstand bedingt, dass HCl in einer Normallösung keineswegs vollständig, sondern nur bis etwa 80 Proc. dissociirt ist. Doch

1) Diese Zahl ist $= 3244 \cdot 272/326 \cdot 1{,}063/9628^2 \cdot 10^{-10}$. Darin bedeutet $3244 \cdot 1{,}063 \cdot 10^{-10}$ die moleculare Leitfähigkeit der Salzsäure in derjenigen Concentration, für welche die relativen Beweglichkeiten berechnet sind (Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 196. 1885), der folgende Bruch die Ueberführungszahl des Wasserstoffs in HCl, und 9628 die electrische Ladung eines gr. Ions. Allgemein ist die Beweglichkeit eines einwerthigen gr. Ions $u = n\lambda/\varepsilon^2$, wo n die Ueberführungszahl des Ions in einer unendlich verdünnten Lösung, deren moleculare Leitfähigkeit λ.

wollen wir unsere angenäherte Voraussetzung noch zur Bestimmung der durch die erzeugte Wärme entstehenden Temperaturänderungen beibehalten, da dann die Rechnung vollständig durchgeführt werden kann.

§ 9. Temperaturänderung durch Diffusion.

Unter Berücksichtigung der Dichtigkeit 1, der Wärmecapacität 1 und der Wärmeleitung k des Wassers [1]) lassen sich die bei der betrachteten Diffusion zweier anfangs gleichmässig concentrirter Lösungen p_1 und p_2 gemäss der entwickelten Theorie auftretenden Temperaturdifferenzen vollständig berechnen. In irgend einem Volumenelement ändert sich die Temperatur ϑ erstens vermöge der durch die Oberfläche zugeleiteten Wärme, zweitens vermöge der im Element erzeugten oben berechneten Wärme. Die letztere ergibt sich aus der Gleichung (14), wenn man darin $J = 0$ und $x' = x + dx$ setzt, und ist zur Reduction auf gr. Calorien noch mit dem mechanischen Wärmeäquivalent $A = 424{,}36 \cdot 10^5$ zu dividiren. Dann beträgt die zeitliche Aenderung der Temperatur:

$$\frac{\partial \vartheta}{dt} = k \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{R}{A} \cdot \frac{4uv}{u+v} \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial x^2},$$

oder, mit Berücksichtigung der Werthe von $\partial^2 p / \partial x^2$ und a [2]) aus (17):

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{p_1 - p_2}{2aA} \cdot \frac{x}{\sqrt{\pi t^3}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2 t}}.$$

Ausserdem soll ϑ für $t = 0$ und beliebiges x constant $= \vartheta_0$ sein.

Die vollständige Lösung dieser Bedingungen ist gegeben durch:

---

1) $k = 0{,}0014 \left[\frac{\text{Grammcalorie}}{\text{Centimeter. Secunde. Celsiusgrad}}\right]$, berechnet aus dem von H. F. Weber, Wied. Ann. **10.** p. 320. 1880, für 18° angegebenen Werth 0,082, in dem die Minute als Zeiteinheit gilt. Die Anwendung der Werthe für reines Wasser und für constante Temperatur ist unbedenklich. Convectionsströme sind natürlich nicht berücksichtigt.

2) Für HCl-Lösung ist nach den oben benutzten Werthen von R, u und v: $a = 0{,}00498$ $[CS^{-1/2}]$.

$$(18) \qquad \vartheta - \vartheta_0 = \frac{2a^2(p_1 - p_2)}{(k - a^2) \cdot A\sqrt{\pi}} \cdot \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-\omega^2} d\omega,$$

wie sich leicht verificiren lässt. Man erhält dadurch die Temperatur als Function von Ort und Zeit. Nach (15) lässt sich auch schreiben:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{2a^2}{(k - a^2) A} \left[p\left(\frac{ax}{\sqrt{k}}\right) - p(x) \right],$$

worin $p(x)$ den osmotischen Druck im Punkte x bedeutet. Die Temperaturänderung (positiv in der verdünnteren Lösung) an einer Stelle x ist also zu jeder Zeit proportional der Concentrationsdifferenz, welche zwischen dieser Stelle und der im Verhältniss $a/\sqrt{k}$ näher an der ursprünglichen Trennungsfläche gelegenen Stelle derselben Lösung besteht. Für die oben besprochene HCl-Lösung ist nach den angegebenen Werthen $a/\sqrt{k} = 0{,}133$.

An der ursprünglichen Trennungsfläche $x = 0$ der Lösungen bleibt die Temperatur für alle Zeiten constant $= \vartheta_0$, dagegen besteht für eine bestimmte Zeit t auf der einen Seite ein räumliches Temperaturmaximum, auf der anderen ein Temperaturminimum, und zwar, wie man durch Differentiation von ϑ nach x findet, in den Entfernungen:

$$x = \pm \sqrt{t \cdot \frac{2ka^2}{k - a^2} \cdot \log \frac{k}{a^2}}.$$

Maximum und Minimum rücken also symmetrisch und immer langsamer auseinander, bis ins Unendliche. Für die Diffusion von HCl ist z. B. nach Ablauf der ersten Stunde ($t = 60^2$) die Lage des Temperaturmaximums und -Minimums gegeben durch:

$$x = \pm 0{,}306,$$

sodass um diese Zeit Maximum und Minimum um 0,612 cm von einander entfernt liegen.

Der Betrag des Temperaturmaximums und -Minimums ist ganz unabhängig von der Zeit, wie sich sogleich ergibt, wenn man für den in der letzten Formel gegebenen Werth von x aus (18) die zugehörige Temperatur ϑ berechnet. Man erhält dann:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \pm \frac{2a^2(p_1 - p_2)}{(k - a^2) A \sqrt{\pi}} \cdot \int_{\sqrt{\frac{a^2}{2(k-a^2)} \log \frac{k}{a^2}}}^{\sqrt{\frac{k}{2(k-a^2)} \log \frac{k}{a^2}}} e^{-\omega^2} d\omega .$$

Der Werth des Integrals ist constant, unabhängig von der Zeit und den Concentrationen. Für HCl wird die untere Grenze 0,191, die obere 1,434 und das Integral erhält den Werth 0,66.[1]) Nehmen wir nun wieder als Beispiel die Diffusion einer Salzsäurelösung vom Normalgehalt in reines Wasser, so ist $p_1 = 0{,}001\,R$, $p_2 = 0$, wodurch das Temperaturmaximum und -Minimum sich bestimmt zu:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \pm\, 0{,}0077.$$

Somit beträgt bei dem betrachteten Diffusionsvorgang die grösste Temperaturdifferenz, die zwischen einer erwärmten Stelle auf der einen Seite und einer abgekühlten Stelle auf der anderen Seite eintritt, 0,015°. Ihr Nachweis, etwa auf thermo-electrischem Wege, dürfte, wenigstens qualitativ, nicht unmöglich sein. Bei einer quantitativen Prüfung müsste man natürlich auch den Dissociationsgrad berücksichtigen.

§ 10. Zeitdauer des Ladungsvorgangs.

Nachdem wir in den vorhergehenden Anwendungen immer von der sehr nahe zutreffenden Annahme ausgegangen sind, dass die freien Electricitäten der Lösung sich stets momentan in das durch die augenblicklichen Concentrationen bedingte Gleichgewicht setzen, wollen wir zum Schluss noch die Erscheinungen des „Ladungsvorganges" (p. 168) ins Auge fassen, und zwar für den einfachen Fall, dass für $t = 0$ die Concentrationen in einer Lösung von beliebigen Electrolyten als Functionen einer Coordinate x beliebig gegeben und zugleich die Potentialfunction φ überall constant sei, sodass im ersten Augenblick gar keine freie Electricität in der Lösung vorhanden ist. Dann gilt die Gleichung (8) in der Form:

$$-\frac{K}{4\pi c^2} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \varepsilon \frac{\partial^2 (U - V)}{\partial x^2} + \frac{\varepsilon^2}{R} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right\},$$

oder nach x integrirt:

1) Berechnet durch mechanische Quadratur.

$$-\frac{K}{4\pi c^2}\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \varepsilon\frac{\partial (U-V)}{\partial x} + \frac{\varepsilon^2}{R}(U+V)\frac{\partial \varphi}{\partial x} + f(t).$$

Die Zeitfunction $f(t)$ ist bestimmt, wenn an einem bestimmten Punkt $\partial\varphi/\partial x$ für alle Zeiten gegeben ist. Die ganze Dauer des Ladungsvorganges ist so kurz, dass sich während desselben die Concentrationen, also auch U und V, nicht wesentlich ändern. Nehmen wir nun den einfachsten Fall $f(t) = 0$, so lässt sich die Gleichung unter den gemachten Voraussetzungen nach t integriren und wir erhalten:

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{R}{\varepsilon}\cdot\frac{\frac{\partial (U-V)}{\partial x}}{U+V}\cdot\left(1 - e^{-\frac{4\pi c^2 \varepsilon^2 (U+V)t}{KR}}\right).$$

Für $t=0$ ist $\partial\varphi/\partial x$ überall $=0$, der Annahme gemäss. Hierauf beginnt aber die electrische Intensität sich sehr schnell zu ändern, um bald auf ihren definitiven Werth, der mit der Gleichung (12) übereinstimmt, zu gelangen. Die Schnelligkeit des Ladungsvorganges hängt ab von dem Coëfficienten von t in der Exponentialfunction, welcher z. B. für eine Normallösung HCl ($U=up=u.0{,}001.R$ und $V=v.0{,}001.R$) den Werth hat:

$$4{,}87 . 10^{10}\,[S^{-1}].$$

Ist somit diese Schnelligkeit sehr beträchtlich, so übersteigt sie doch nicht die für die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes nachweisbare Grenze.[1])

Berlin, December 1889.

1) Vgl. E. Cohn, Wied. Ann. 38. p. 217. 1889.

II. *Ueber das Maximum der galvanischen Polarisation von Platinelectroden in Schwefelsäure; von C. Fromme.*

Dritte Abhandlung[1]:

Der Einfluss der Electrodengrösse.

§ 1. Versuche über die galvanische Polarisation sehr kleiner Platinelectroden in Schwefelsäure habe ich in der 1. Abhandlung mitgetheilt und aus denselben eine Reihe wichtiger Resultate gezogen. Doch konnten dieselben deshalb nicht nach jeder Richtung befriedigen, weil eine kleine Kathode sich im Laufe der Beobachtung vollkommen schwärzte, d. h. platinirte. Für die Beurtheilung des Einflusses dieser Oberflächenänderung auf die Polarisation fehlte aber damals jeder Anhaltspunkt.

Diese Schwierigkeit wurde nun bei den jetzt zu beschreibenden Versuchen dadurch vermieden, dass man die Kathode, sie mochte gross oder klein sein, von vornherein mit einer dicken Schicht von Platinschwarz bedeckte. Ihre Grösse betrug entweder 1 qcm (K_{gross}) — dann besass sie die Form eines quadratischen Blechs — oder sie bestand aus einem 0,3 cm langen und 0,025 cm dicken Drähtchen (K_{klein}). Ihre Oberfläche betrug dann 0,015 qcm. Die Anode war dagegen stets blank und wurde zuerst in den nämlichen beiden Grössen wie die Kathode benutzt ($A_{gr} = 1$ qcm, $A_{kl} = 0{,}015$ qcm). Bei einer Wiederholung der Versuche verringerte ich jedoch die Fläche der (kleinen) Anode auf 0,005 qcm.

Diese letzten Versuche, bei welchen die bei den ersten gesammelten Erfahrungen verwerthet werden konnten, und deren Resultate ich deshalb für erheblich genauer halte, will ich allein mittheilen. Die Grösse der Electroden bei denselben ist also: $K_{gr} = 1$ qcm, $A_{gr} = 1$ qcm, $K_{kl} = 0{,}015$ qcm, $A_{kl} = 0{,}005$ qcm. Die Temperatur des Voltameters betrug,

1) 1. Abh.: Wied. Ann. **33.** p. 80. 1888. 2. Abh.: Wied. Ann. **38.** p. 362. 1889.

wie früher, ca. 20°. Die Stromstärke betrug höchstens 0,25 Ampère. Häufig war sie jedoch viel geringer, nämlich bei den kleinsten Concentrationen wegen des grossen Widerstands, welchen das Voltameter bei kleiner Electrode bot, und weil niemals mehr als 6 Bunsen'sche Elemente benutzt werden und bei gewissen mittleren und grossen Concentrationen aus Gründen, welche p. 194—195 resp. 190—191 besprochen werden sollen.

§ 2. Die Tab. I enthält die mit den verschiedenen Electrodencombinationen in der I. Reihe der Säuren gefundenen Polarisationswerthe in Volts[1]), sowie die Differenzen derselben in Hundertstel Volts.

Tabelle I.

Säure	Procentgehalt	Polarisation (Volts) 1. $A_{kl}+K_{gr}$	2. $A_{kl}+K_{kl}$	3. $A_{gr}+K_{kl}$	4. $A_{gr}+K_{gr}$	Differenzen 2—1. $K_{kl}-K_{gr}$	3—4.	1—4. $A_{kl}-A_{gr}$	2—3.	Mittel $K_{kl}-K_{gr}$	$A_{kl}-A$
II	0,4	2,93	3,72	3,72	2,05	79	167	88	0	123	4
III	1,2	2,11	2,47	2,54	2,13	36	41	−02	−67	38	−
IV	2,0	2,01	2,70	2,13	2,13	69	0	−12	57	34	2
V	2,8	2,84	2,73	2,30	2,14	−11	16	70	43	2	5
VI	3,4	2,94	3,23	2,24	2,40	29	−16	54	99	6	7
VII	4,4	2,94	3,13	2,38	2,40	19	−02	54	75	8	6
VIII	6,0	2,88	2,96	2,50	2,38	08	12	50	46	10	4
IX	7,4	2,94	3,07	2,47	2,38	13	09	56	60	11	5
X	11,5	3,12	3,27	2,52	2,44	15	08	68	75	11	7
XI	14,5	3,22	3,27	2,47	2,44	05	03	78	80	4	7
XII	19,6	3,22	3,63	2,59	2,40	41	19	82	104	30	9
XIII	23,6	3,29	3,81	2,77	2,42	52	35	87	104	43	9
XIV	31,7	3.40	3,87	2,85	2,46	47	39	94	102	43	9
XV	37,1	3,40	3,85	2,88	2,48	45	40	92	97	42	9
XVI	43,7	3,27	3,82	2,81	2,56	55	25	71	101	40	8
XVII	46,8	5,59	5,38	2,74	2,59	−21	15	300	264		
		3,22	3,43			21		63	69		
XVIII	50,6	4,98	4,07	2,83	2,65	−91	18	233	124		
		—	3,31			—		—	48		
XIX	53,7	4,57	3,64	2,91	2,72	−93	19	185	73		
		3,15	3,26			11		43	35		
XX	57,0	4,39	4,09	3,00	2,79	−30	21	160	109		
		3,06	3,12			06		27	12		
XXI	60,5	2,99	3,08	3,10	2,82	09	28	17	−02		
XXII	65,4	2,95	2,96	3,08	2,83	01	25	12	−12		

1) In der ersten Mittheilung war die Polarisation in Daniells angegeben. Ueber den Voltwerth dieses Daniell cf. die zweite Abhandlung p. 364.

Von den vorstehenden vier Beobachtungsreihen ist die vierte ($A_{gr} + K_{gr}$) schon in der vorhergehenden Abhandlung enthalten (Tab. I Anode blank und Kathode platinirt) und dort besprochen.

Steht einer grossen (blanken) Anode eine kleine (platinirte) Kathode gegenüber (3. Reihe), so besitzt die Polarisation bei der kleinsten Concentration den grössten, nachher nicht wieder erreichten Werth von 3,7 Volts. Mit wachsender Concentration nimmt sie sehr rasch ab und erreicht ein Minimum von 2,1 V. schon bei 2 Proc. Nun wächst sie mit weiter wachsender Concentration — bei 2,8 Proc. scheint noch ein Maximum, bei 3,4 Proc. ein Minimum zu liegen — bleibt von 6—15 Proc. constant auf 2,5 V. und wächst weiter bis auf 2,9 V. bei 37 Proc. Einer Periode geringer Abnahme, welche sich bis 47 Proc. erstreckt, folgt schliesslich wieder eine Periode stärkerer Zunahme, in welcher die Polarisation eine Höhe von 3,1 V. bei 60—65 Proc. erreicht.

Besitzt ausser der (platinirten) Kathode auch die (blanke) Anode eine sehr geringe Grösse (2. Reihe) so beginnt die Polarisation ebenfalls mit dem hohen Werth von 3,7 V., um sofort auf ein Minimum zu fallen, welches bei einer nur wenig kleineren Concentration als das entsprechende der dritten Reihe zu liegen scheint. Die Polarisation steigt darauf sehr rasch an und erreicht ein Maximum von 3,2 V. bei 3,4 Proc., um wieder bis zu einem Minimum von 2,96 V. bei 6 Proc. abzunehmen. Nun folgt eine Periode starker und fast continuirlicher Zunahme — nur von 11—14 Proc. tritt ein Stillstand ein — bis 3,87 V. bei 31,7 Proc., worauf bis 43,7 Proc. wieder eine kleine Abnahme eintritt. — Bevor ich den weiteren Verlauf beschreibe, wende ich mich zu der 1. Reihe, in welcher die (platinirte) Kathode gross, die (blanke) Anode aber klein war. Es beginnt dann die Polarisation mit einem weniger hohen Werth von nur 2,93 V., fällt aber ebenfalls rasch auf ein Minimum von 2 Volts bei 2 Proc. und durchläuft weiterhin Maxima und Minima bei den gleichen Concentrationen, wie in der 2. Reihe bei kleiner Kathode und kleiner Anode. Nur sind mit einer einzigen Ausnahme sämmtliche Polarisationswerthe kleiner. Aber

auch bei den höchsten Concentrationen zwischen 43,7 und 65,4 Proc. zeigt die Polarisation den gleichen Verlauf, wie in der zweiten Reihe.

Sobald nämlich der Procentgehalt der Säure 43,7 Proc. übersteigt — jedenfalls aber von 46,8 Proc. an —, stellt sich bei Einschaltung kleiner Rheostatenwiderstände das Galvanometer ganz nahe der Ruhelage ein, entweder sofort oder erst nach anfänglich grosser Ablenkung, aber dann immer ganz plötzlich. Der sehr kleinen Stromstärke entsprechend ist die Gasentwickelung gering, aber während von der Kathode zahlreiche kleine Gasbläschen in rascher Folge aufsteigen, bildet sich an der Anode nur eine grosse Blase, welche sich in längeren Intervallen ablöst und oft $^1/_2$ Minute lang haftet. Im Augenblick ihres Aufsteigens wächst die Ablenkung um $^1/_8$—$^1/_3$ ihres Werthes an und nimmt langsam in demselben Maasse wieder ab, in welchem die neu sich bildende Blase an Grösse zunimmt.

Die Messung der Polarisation ist mit Schwierigkeiten verbunden, ihr Werth ist aber nicht ungewöhnlich gross, sondern es ist lediglich ein enormer Widerstand an der kleinen Anode, welcher die Stromstärke so stark erniedrigt (cf. p. 96 der I. Abh.).

Schaltet man etwas grössere Rheostatenwiderstände ein, so steigen von der Anode zwar auch noch ausschliesslich grosse Blasen auf, aber sie folgen rascher aufeinander, und die Stromstärke ist nun gross. Die Polarisation besitzt einen hohen Werth, welcher grösser ist als in den schwächeren Concentrationen. Sie wächst zwischen 43,7 und 46,8-procentiger Säure um 2,3, resp. 1,6 Volts an, und nimmt mit weiter zunehmender Concentration wieder ab. Diese Werthe sind in der Tabelle in erster Stelle aufgeführt.

Vermehrt man endlich den Rheostatenwiderstand noch mehr, so beginnt das überhaupt bei diesen Versuchen sehr unruhige Galvanometer immer stärker zu schwanken, indem von Zeit zu Zeit die Ablenkung plötzlich stark — bis um 14 Proc. — wächst und sofort wieder abnimmt, bis plötzlich bei weiterer Vermehrung des Widerstandes im Rheostaten die Ablenkung dauernd grösser wird und nun sehr constant bleibt. Dieser Zustand ist dadurch charak-

terisirt, dass die Anode einen ebenso continuirlichen Strom kleiner Gasbläschen wie die Kathode entsendet. Die Polarisation zeigt jetzt wieder erheblich kleinere Werthe, welche man in der Tabelle in zweiter Linie aufgeführt findet. Sie schliessen sich an die Polarisationswerthe in den geringeren Concentrationen an, indem sie die bei 31,7 bis 37,1 Proc. beginnende Abnahme fortsetzen. Doch ist nicht zu entscheiden, inwieweit die bei 46,8 bis 65,4 Proc. successive kleinere Stromstärke an der Abnahme der Polarisation mitbetheiligt ist.

Je concentrirter nämlich die Säure war, eine desto kleinere Stromstärke war zur Herbeiführung dieses dritten Zustandes, in welchem sich nur kleine Bläschen an der Anode entwickelten, erforderlich.

Bei 60,5 und 65,4 Proc. war es nicht möglich, die Polarisation in dem zweiten Zustand des Voltameters zu bestimmen, weil immer der erste Zustand sehr rasch in den dritten und umgekehrt übersprang. Die bei den Säuren XXI und XXII aufgeführten Polarisationswerthe entsprechen also dem dritten Zustand.

In der 1. Abhandlung habe ich schon Versuche mit $A_{kl} + K_{kl}$ in der I. und in der II. Säurenreihe (Tabellen III, IV und VI), sowie mit $A_{gr} + K_{kl}$ und $A_{kl} + K_{gr}$ in der II. Säurenreihe (Tabellen VII und VIII) mitgetheilt.

Diese Versuche führten im grossen und ganzen schon zu den gleichen Resultaten, wie die jetzt unter einfacheren Verhältnissen angestellten. Am besten miteinander vergleichbar sind die jetzige Reihe 2 ($A_{kl} + K_{kl}$) und die früheren in den Tabellen III und IV der 1. Abhandlung enthaltenen Reihen, da sie sich beide auf die gleichen Säuren beziehen. Die Uebereinstimmung ist eine sehr gute, nur bei den Säuren XVII—XX weichen die Zahlenwerthe[1]) stärker ab. Bei diesen Concentrationen ist es aber deshalb schwierig, übereinstimmende Werthe zu erhalten, weil die Stromstärke fortwährend sich sehr stark änderte, besonders bei einer so kleinen Anode, wie sie jetzt gebraucht wurde.

---

1) Man berücksichtige, dass die Polarisation früher in Daniells, jetzt in Volts angegeben ist.

Früher wurden der 1. und der 3. Zustand erst von 57procentiger Säure an beobachtet. Wenn jetzt schon von 47 Proc. an alle drei Zustände des Voltameters eintraten, so ist der Grund wohl nur darin zu suchen, dass der Widerstand im Rheostaten jetzt in sehr viel weiteren Grenzen variirt wurde.

Die Grösse der Electrode beeinflusst nach Tab. I die Polarisation in folgender Weise: Mit Verkleinerung der (platinirten) Kathode nimmt in den verdünntesten Säuren die Polarisation stark, in Säure von 2,8—14,5 Proc. nur wenig zu. Sodann wächst die Polarisation stärker mit Verkleinerung der Kathode in Säuren von 19,6—43,7 Proc. und endlich wieder weniger in 46,8 — 65,4procentiger Säure. Bei letzteren können die aus den Reihen 1 und 2 abgeleiteten Werthe von $K_{kl} - K_{gr}$ aus dem oben (p. 191 a. E.) angeführten Grunde ganz unberücksichtigt bleiben.

Der Einfluss der Anodengrösse auf die Polarisation ist nur bis zu 2procentiger Säure gering und kleiner als der Einfluss der Kathodengrösse.

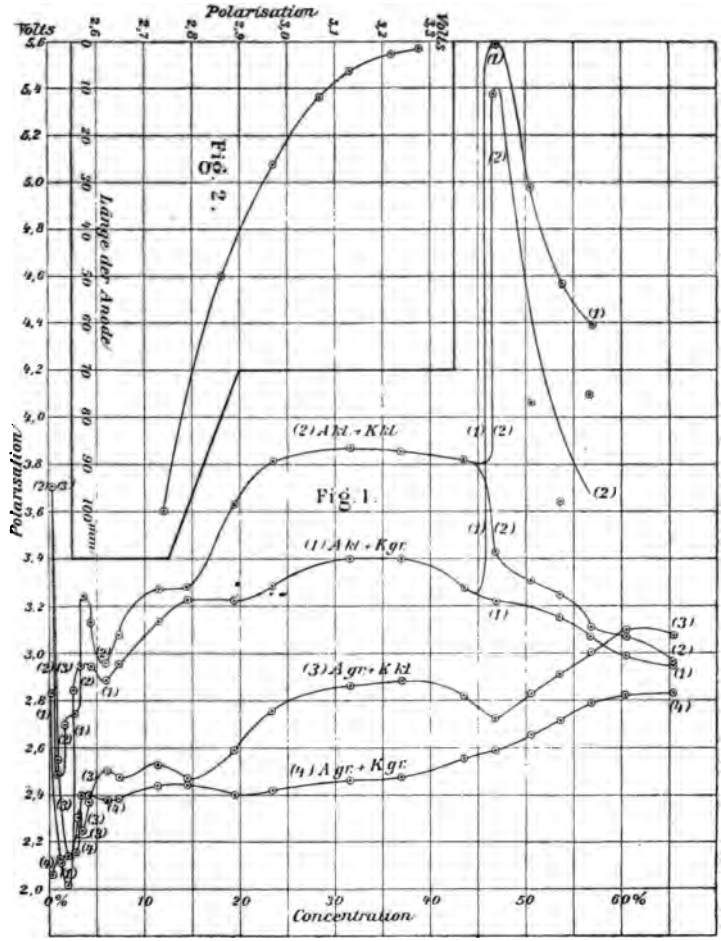
Von 2 Proc. an wächst $A_{kl} - A_{gr}$ bis zu einem Maximum bei 3,4 Proc., nimmt ab bis zu einem Minimum bei 6 Proc. und wächst wieder bis zu einem Maximum von fast 1 Volt, welches bei 19,6 Proc. erreicht wird und sich bis 43,7 Proc. erstreckt.

Berücksichtigen wir bei den Säuren von 46,8 bis 57,0 Proc. die im dritten Zustand des Voltameters sich ergebenden Polarisationswerthe, so nimmt der Einfluss der Anodengrösse continuirlich ab. Für den zweiten Zustand des Voltameters dagegen ergibt sich bei 46,8 Proc. eine plötzliche Zunahme von $A_{kl} - A_{gr}$ um 2 Volts, worauf es mit wachsender Concentration ebenfalls abnimmt.

Es wird also der Werth der Polarisation in sehr verdünnter Schwefelsäure hauptsächlich durch die Grösse der Kathode, in concentrirterer vorzugsweise durch die Grösse der Anode bestimmt.

Diese Resultate folgen in anschaulicher Weise aus einer Betrachtung der Curven, bei welchen die Concentration Abscisse und die Polarisation Ordinate ist. (Fig. 1.) Man

ersieht aus denselben auch sofort, dass von 5—57 Proc. die Reihenfolge der Polarisationen stets ist: $A_{gr}+K_{gr}$, $A_{gr}+K_{kl}$ $A_{kl}+K_{gr}$, $A_{kl}+K_{kl}$. Hierbei ist von den anomal hohen Werthen bei $A_{kl}+K_{kl}$ und bei $A_{kl}+K_{gr}$ in Säure von 47—57 Proc. ganz abgesehen.



Wenn schliesslich bei Säure von 57—65 Proc. die Polarisation von $A_{kl}+K_{kl}$ und von $A_{kl}+K_{gr}$ stark abnimmt und kleiner als die von $A_{gr}+K_{kl}$ wird, so ist das wohl die Folge

der in den Reihen 1) und 2) bei diesen Säuren viel kleineren Stromstärken.

Die in der 1. Abhandlung beschriebenen Versuche hatten ergeben, dass — in der 2. Reihe der Säuren — von 1,9—6,4 Proc. die Polarisation mit abnehmender Stromstärke zu- und der Widerstand des Voltameters abnahm, wenn die Anode gross und die Kathode klein war. Was sich primär mit der Stromstärke änderte, ob die Polarisation oder der Widerstand, oder endlich auch beide, war nicht zu entscheiden.

Bei den neuen Versuchen zeigte sich, als die gebrauchte kleine Anode 0,015 qcm gross, also noch etwa doppelt so gross wie die frühere war, diese Erscheinung ebenfalls bei $A_{gr}+K_{kl}$, und zwar in den Säuren (I. Säurenreihe) von 3,4—11,5 Proc., aber sie trat auch bei $A_{kl}+K_{kl}$ in den Säuren von 2,8—4,4 Proc. auf. Die Polarisation hielt sich jedoch hierbei immerhin in ziemlich engen, höchstens um 0,2—0,3 V. auseinander liegenden Grenzen.

Als aber die Grösse der Anode auf den dritten Theil, d. h. auf 0,005 qcm, verringert war, schwankten die Polarisation und der Widerstand mit der Stromstärke bei $A_{kl}+K_{kl}$, aber nun auch bei $A_{kl}+K_{gr}$ so bedeutend, dass eine auch nur angenäherte Bestimmung ihrer Werthe ganz unmöglich war: Der Polarisationswerth, welcher aus der Combination der Stromstärken Nr. 1 (die grösste) und Nr. 5 berechnet wurde, war bei $A_{kl}+K_{kl}$ bis zu 2 Volts und bei $A_{kl}+K_{gr}$ bis zu 2,9 Volts kleiner als derjenige, welcher sich aus der Combination der Stromstärken 4 und 8 (die kleinste) ergab. Es zeigte sich dieses Anwachsen der Polarisation (und die Abnahme des Voltameterwiderstands) mit abnehmender Stromstärke bei $A_{kl}+K_{kl}$ in den Säuren von 2,0—37,1 Proc. und war bei 19,6 Proc. am grössten und bei $A_{kl}+K_{gr}$ in Säure von 4,4 Proc. bis 37,1 Proc. und war am grössten in Säure von 11,5 Proc.

Ich versuchte nun durch Verringerung der Stromstärke maximale, von der Stromstärke unabhängige Polarisationswerthe zu erreichen. Ein solches Gebiet von Stromstärken mit constanten Polarisations- und Widerstandswerthen fand sich denn auch immer: oberhalb desselben nahm die Polari-

sation mit abnehmender Stromstärke zu, unterhalb desselben ab. Die Tab. I enthält nur die von der Stromstärke unabhängigen Polarisationswerthe.

Bei der Zunahme der Polarisation und der Abnahme des Widerstandes mit abnehmender Stromstärke dürfte nur der Widerstand eine thatsächliche Aenderung erfahren: ich suche die Ursache derselben in der Bildung der Blasen an kleiner Electrode, welche den Widerstand des Voltameters bei sehr grosser Stromdichte stark vermehren müssen.

Infolge der Zunahme des Widerstandes mit zunehmender Stromstärke ergibt die Rechnung dann eine lediglich scheinbare Abnahme der Polarisation. Ein solcher Einfluss der Gasblasen auf den Widerstand und durch diesen auf die Polarisation tritt an kleiner Kathode, offenbar wegen der platinirten Beschaffenheit derselben, nur in geringem Maasse auf, hingegen macht er sich an der Anode stark geltend, wenn dieselbe eine sehr kleine Oberfläche besitzt.

Wenn man zu immer kleineren Stromstärken fortschreitend schliesslich eine Abnahme der Polarisation und eine Zunahme des Widerstandes mit abnehmender Stromstärke findet, so ist hier jedenfalls die Abnahme der Polarisation als das Reelle anzusehen, und die Widerstandszunahme rührt nur daher, dass in der Rechnung die Polarisation als constant vorausgesetzt wurde.

§ 3. Bezüglich des Anwachsens der Polarisation mit der Dauer der Stromschliessung bis zum Maximum haben sich folgende Resultate ergeben — wobei ich über den Widerstand der Schliessung und des Voltameters die gleichen Voraussetzungen wie in der zweiten Abhandlung mache.

Ist die Anode klein, so beobachtet man meist unmittelbar nach Stromschluss einen constanten Werth der Stromstärke, in einigen Fällen eine kleine Zunahme; d. h. also: wenn nur die Anode klein ist, so erreicht die Polarisation ihr Maximum sehr schnell, mag nun die (platinirte) Kathode gross oder klein sein. Von dem Verhalten der Stromstärke bei Säure von 47 Proc. und mehr sehe ich ganz ab.

Ist dagegen die Anode gross, so nimmt bei grosser oder kleiner Kathode die Stromstärke in Säure von 0,4 Proc. bis

2,8 Proc., resp. 4,4 Proc. etwas zu, bei grösserer Concentration aber in zunehmendem Maasse ab. Es ist daher bei grosser Anode in Säure von 4 Proc. bis 65 Proc. die Polarisation kurze Zeit nach Stromschluss desto weiter von ihrem Maximum entfernt, je concentrirter die Säure ist.

Man erkennt, dass diese Resultate mit den in der 2. Abhandlung aus den Tab. 4 und 5 gezogenen vollkommen in Einklang stehen. Es wurde dort nach Platinirung allein der Kathode bei den kleinsten Concentrationen das Maximum der Polarisation sehr rasch erreicht, nicht aber bei grösseren Concentrationen — etwa von 3 Proc. angefangen —, bei welchen eben die starke Abnahme der Stromstärke zum grösseren Theil Folge der blanken Beschaffenheit der Anode war. Steht nun einer platinirten Kathode eine kleine (blanke) Anode gegenüber, so wird nicht allein an der Kathode, sondern auch an der Anode wegen deren Kleinheit die Polarisation schnell zum Maximum gelangen; es verhält sich also dann ebenso wie wenn beide Electroden platinirt waren. Ist aber die blanke Anode gross, so nimmt die Stromstärke von 4procentiger Säure an stark ab, und diese Abnahme ist dann fast ausschliesslich Folge der Vorgänge an der grossen (blanken) Anode, deren Polarisation nur langsam ein Maximum erreicht.

§ 4. Der Widerstand des Voltameters ändert sich bei grosser (blanker) Anode und grosser (platinirter) Kathode mit der Concentration der Schwefelsäure in der früher (zweite Abhandlung) geschilderten Weise: Er nimmt mit wachsender Concentration bis gegen 30 Proc. ab, darauf zu, von 47 bis 57 Proc. wieder ein wenig ab und endlich nochmals zu. Die von 47 bis 57 Proc. erfolgende kleine Abnahme war wahrscheinlich durch die blanke Beschaffenheit der Anode veranlasst.

Bei grosser (blanker) Anode und kleiner (platinirter) Kathode änderte sich der Widerstand dagegen in einfacherer Weise, indem er bis 32 Proc. ab- und dann fortwährend zunahm.

Den gleichen Verlauf zeigte auch der Widerstand bei sehr kleiner Anode und grosser oder kleiner Kathode, wenn

man (durch Einschaltung grösserer Widerstände bei den höheren Concentrationen) dafür Sorge trug, dass an der Anode nur kleine Gasbläschen auftraten.

Wenn dagegen von 47 bis 57 Proc. bei kleineren Rheostatenwiderständen die hohen Polarisationswerthe sich zeigten und die Anode vorzugsweise grosse Gasblasen entsendete, dann fiel zugleich mit dem Eintritt der hohen Polarisationswerthe der Widerstand plötzlich wieder ab. Mit der allmählichen Abnahme der hohen Polarisationswerthe bei wachsender Concentration nahm dann auch der Widerstand wieder zu.

Wir finden demnach eine bedeutende Abweichung des Voltameterwiderstands von dem Widerstandsgesetz der Schwefelsäure, sobald an der Anode eine sehr grosse Stromdichte herrscht, d. h. wenn die (blanke) Anode sehr klein und die Stromstärke ziemlich gross ist. Diese Anomalie tritt aber bei den gleichen Concentrationen ein, wie die bei grosser (blanker) Anode beobachtete, jedoch ihrer Grösse nach weit weniger auffällige Unterbrechung in der Periode der Widerstandszunahme. Die Kleinheit der (platinirten) Kathode scheint dagegen den Verlauf des Widerstands kaum zu beeinflussen.

Diese Resultate bestätigen die in der 1. Abhandlung unter weniger einfachen Versuchsbedingungen erhaltenen.

§ 5. Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass die Polarisation einer blanken Anode in Schwefelsäure von 0—43,7 Proc., im Maximum um 1 Volt, zunimmt, wenn man c. p. die Electrodenfläche auf den 200. Theil verkleinert. Im Folgenden soll bewiesen werden, dass diese Zunahme mit abnehmender Fläche continuirlich erfolgt.

Ich nahm als Anode einen Draht von 0,4 mm Dicke und 100 mm Länge, als Kathode ein platinirtes 1 qcm grosses Blech und bestimmte deren Polarisation in Schwefelsäure von 37,1 Proc. Sodann wurde, während sonst alles, auch die Stromstärke, ungeändert blieb, die Länge der Anode durch Abkneifen successive auf 50.26.12.6.3 und 1,5 mm verkürzt und jedesmal die Polarisation bestimmt.

Die Länge der Anode ist ihrer Oberfläche proportional,

folglich, da die Stromstärke bei diesen Versuchen constant gehalten wurde, umgekehrt proportional der Stromdichte.

Es wurde gefunden:

Tabelle II.

Länge der Anode	100	50	26	12	6	3	1,5	mm
Polarisation	2,74	2,86	2,97	3,07	3,13	3,22	3,28	Volts

Der Länge 100 mm entspricht die Oberfläche 126 qmm, der Länge 1,5 mm die Oberfläche 1,9 qmm.

Bei einem Blech von 100 qmm einseitiger, also 200 qmm wirksamer Fläche wurde gefunden (Tabelle I, Reihe 4) $p = 2{,}46$ Volts und bei einem Draht von 0,5 qmm Fläche (Tab. I, Reihe 1) $p = 3{,}40$ Volts.

Diese beiden Werthe ordnen sich also in die Tab. II ein. Die Versuche ergeben demnach, dass mit Verkleinerung der Anodenfläche, also mit Zunahme der Stromdichte an der Anode, deren Polarisation continuirlich zunimmt.

Wächst die Stromdichte in geometrischem Verhältniss 1:2, so wächst die Polarisation um:

0,12 . 0,11 . 0,10 . 0,06 . 0,09 . 0,06 Volts,

also um abnehmende Beträge an.

In Fig. 2 p. 193 ist die Länge der Anode Abscisse, die Polarisation Ordinate. Die Curve steigt mit abnehmender Anodenfläche zuerst langsam, dann immer rascher an.

Statt durch Verkleinerung der Fläche hätte man eine Zunahme der Stromdichte auch herbeiführen können durch successive Steigerung der Stromintensität. Ich habe dieses Verfahren aber deshalb nicht eingeschlagen, weil dann zugleich auch an der Kathode die Stromdichte eine Zunahme erfahren haben würde. Im übrigen aber kann es wohl nicht zweifelhaft sein, dass bei einer Steigerung der Stromstärke die Polarisation der Anode in gleicher Weise zunimmt, wie bei Verkleinerung ihrer Fläche, da die Grösse der Polarisation mit der Stromintensität wächst und mit der Electrodenfläche abnimmt, es also im wesentlichen nur auf die Dichtigkeit des Stromes ankommt.

Die Versuche in ähnlicher Weise auch an der Kathode auszuführen, verbot der nothwendig platinirte Zustand derselben. Doch ist kein Grund ersichtlich, weshalb $K_{kl} - K_{gr}$ nicht ebenfalls von 0 bis zu den in Tabelle I angeführten Werthen continuirlich, wachsen sollte, wenn man die Fläche der Kathode von 1 qcm auf 0,015 qcm abnehmen lässt.

§ 6. Die Untersuchung führt demnach zu folgenden Schlussresultaten.

Die Polarisation eines Platin-Schwefelsäure-Voltameters ist mit der Grösse der Electroden sehr stark veränderlich, indem sie c. p. mit abnehmender Grösse der (platinirten) Kathode sowohl wie der (blanken) Anode zunimmt.

Der Maximalwerth ist augenscheinlich sehr nahe erreicht worden. Dabei kann man selbst mit grosser (blanker) Anode eine hohe Polarisation von 3,72 Volts erhalten, wenn man nur die Kathode sehr klein nimmt und sehr stark verdünnte Säure benutzt. Bemerkenswerth ist, dass auch nach dem Platiniren der Kathode die Polarisation mit abnehmender Kathodenfläche noch zum Theil erheblich wächst. Von der Concentration der Schwefelsäure ist die Polarisation am wenigsten abhängig, wenn sowohl die (blanke) Anode als die (platinirte) Kathode gross sind: der Unterschied des grössten und des kleinsten Werthes beträgt hier 0,78 Volts. Dagegen ist diese Differenz bei grosser Anode und kleiner Kathode = 1,59 Volts, bei kleiner Anode und grosser Kathode = 1,39, resp. 3,58 Volts und bei kleiner Anode und kleiner Kathode = 1,40, resp. 2,91 Volts.

Zwischen 0- und 44procentiger Säure ist die Polarisation am höchsten bei $A_{kl} + K_{kl}$ und bei $A_{gr} + K_{kl}$ in 0,4 Proc. ($p = 3{,}72$ V.), sowie bei $A_{kl} + K_{kl}$ in 32 Proc. ($p = 3{,}87$ V.).

In mehr als 44procentiger Säure tritt der höchste erreichbare Werth mit 5,5 Volts bei 47 Proc. ein, wenn wenigstens die Anode sehr klein ist. Ueber die möglichen Ursachen der grossen Veränderlichkeit der Polarisation mit der Electrodenfläche und der Concentration habe ich mich schon in der 1. Abhandlung ausgesprochen. Dass die Polarisation mit Abnahme der Electrodenfläche zunehmen muss, ergibt

auch von Helmholtz' „Thermodynamik chemischer Vorgänge". Denn mit c. p. erfolgender Verkleinerung der Fläche wird auf jedem Element derselben mehr Gas ausgeschieden, und daher der Gasgehalt der anliegenden Flüssigkeitsschichten wachsen müssen. Damit nimmt aber der Theorie nach auch die Polarisation zu. Zum anderen Theil jedoch ist die Zunahme derselben mit der Stromdichte und mit der Concentration auch durch die zunehmende Anhäufung secundärer Producte, vorzugsweise an der Anode, hervorgerufen.

Giessen, Math.-phys. Inst. d. Univ., 6. Dec. 1889.

III. *Ueber die galvanische Polarisation von Platinelectroden in verdünnter Schwefelsäure bei grosser Stromdichtigkeit;*

von Franz Richarz.

(Fortsetzung von p. 88.)

III. Bestimmungen der Polarisation mit dem Pendelunterbrecher.

1. Beschreibung der Methode.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Polarisation aus Intensitätsmessungen während der Electrolyse bei Benutzung von Electroden kleiner Oberfläche unzuverlässig seien, weil bei allen derartigen Messungen der Widerstand der Zersetzungszelle in Betracht kommt, dieser aber in erheblichem Maasse variabel ist, musste es wünschenswerth erscheinen, nach einer anderen Methode zuverlässige Werthe für die galvanische Polarisation kleiner Platinelectroden bei grosser Stromdichtigkeit zu gewinnen. Es konnte sich nur noch um eine Methode handeln, welche nach Unterbrechung des polarisirten Stromes die Polarisation bestimmte; dabei musste einerseits wegen des schnellen Abfalles der Polarisation die Messung möglichst schnell nach der Unterbrechung geschehen; andererseits war es wünschenswerth, dass der Strom vor der Unterbrechung längere Zeit ununterbrochen gewirkt hatte, damit sich in der Zelle ein möglichst stationärer Zustand herausbildete. Durch die letztere Bedingung, deren Bedeutung im Laufe der Untersuchung sich deutlich zeigen wird, sind alle diejenigen von anderen angewandten Vorrichtungen, wie Stimmgabeln, rotirende Scheiben etc. ausgeschlossen, welche in fortwährendem Wechsel den polarisirenden Strom schliessen, und zur Messung der Polarisation öffnen. Man ist nicht berechtigt, das Maximum der Polarisation, welches derartige Methoden, z. B. diejenigen von Raoult[1]), ergeben, für das-

1) Raoult, Ann. de chim. et de phys. (4) **2.** p. 365. 1864.

jenige Maximum der Polarisation zu halten, welches bei längerer ununterbrochener Dauer des polarisirenden Stromes eintritt.[1]) Den beiden gestellten Anforderungen aber genügt die folgende Methode, welche auf einer Anwendung des Helmholtz'schen Pendelunterbrechers beruht; eine ausführliche Beschreibung dieses Apparates ist von Hrn. Schiller[2]) gegeben worden.

Die Leitung, welche die polarisirende Batterie B und die Zersetzungszelle z enthält, und welche im Folgenden die Hauptleitung genannt werden soll, ist mit dem feststehenden Contact c_1 des Pendelunterbrechers verbunden (siehe Fig. 3). Von den

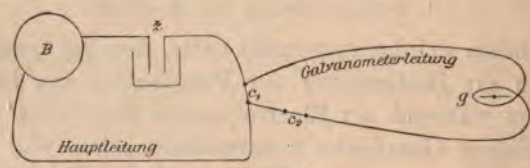


Fig. 3.

beiden Seiten dieses Contactes geht eine Leitung zu einem Galvanometer g; diese Leitung soll die Galvanometerleitung genannt werden; sie enthält den mikrometrisch verschiebbaren Contact c_2 des Pendelunterbrechers und einen sehr grossen Widerstand. Dieser Widerstand soll so gross sein gegen den des Contactes c_1, dass, solange letzterer geschlossen ist, nur ein sehr schwacher Zweigstrom in der Galvanometerleitung fliesst. Wird das Pendel fallen gelassen, so unterbricht dasselbe zuerst den Contact c_1 und nach sehr kurzer Zeit, welche die Zwischenzeit $\mathfrak{T}$ genannt werde, den Contact c_2. Während der Zwischenzeit bilden Haupt- und Galvanometerleitung einen einfachen Stromkreis; die Intensität des in ihm circulirenden Stromes ist gross gegen den Zweigstrom, der vor der Unterbrechung von c_1 in der Galvanometerleitung vorhanden war. Die Nadel des Galvanometers erhält durch den Strom während der Zwischenzeit einen Stoss; aus der Grösse des Ausschlages kann das

1) Vgl. Ostwald, Allgem. Chemie. 2. p. 529 u. 530.

2) Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 539. 1874. Wied. Electr. 4. p. 227. Auch H. v. Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Acad. 1871. p. 295. Wissensch. Abh. 1. p. 632. Wied. Electr. 4. p. 218.

über die Zwischenzeit ausgedehnte Integral $\int J\,dt$ berechnet werden. Sehen wir zunächst von der Selbstinduction in der Galvanometerleitung ab, so kann J während der ganzen Zwischenzeit als constant betrachtet werden. Aus der Grösse des Ausschlages erhalte ich dann $J\mathfrak{T}$ selbst. Bei einer zweiten, ganz gleichen Messung sei die Zelle ausgeschaltet, also nur die Batterie in der Hauptleitung vorhanden. Bezeichne ich die alsdann während der Zwischenzeit stattfindende Intensität mit J', so ergibt sich aus der Grösse des Ausschlages für diese Messung $J'\mathfrak{T}$. Bei einer dritten Messung endlich sei statt Batterie und Zelle ein Normalelement von bekannter electromotorischer Kraft in der Hauptleitung vorhanden; die Intensität in der Zwischenzeit sei i, dann erhalte ich aus dieser Messung $i\mathfrak{T}$.

Nun soll weiter vorausgesetzt werden, dass die Verschiedenheiten des Widerstandes in der Hauptleitung bei den drei Messungen, also die Unterschiede der Widerstände von Batterie plus Zelle, Batterie, und Normalelement zu vernachlässigen sind gegen den grossen Widerstand in der Galvanometerleitung. Dann sind die während der Zwischenzeit vorhandenen Intensitäten bei den drei Messungen proportional den betreffenden electromotorischen Kräften; nenne ich die electromotorische Kraft der Batterie E, die Gegenkraft der Polarisation p, die bekannte electromotorische Kraft des Normalelementes n, so erhalte ich daher aus den Ausschlägen des Galvanometers bei den drei Messungen drei Grössen $J\mathfrak{T}$, $J'\mathfrak{T}$ und $i\mathfrak{T}$, welche resp. proportional sind $E-p$, E, n. Durch Subtraction der beiden ersten Grössen und Division durch die dritte ergibt sich die electromotorische Kraft der Polarisation ausgedrückt durch diejenige des Normalelements.

Zunächst ist nun zu zeigen, dass die Selbstinduction in der Galvanometerleitung an der Proportionalität des Stromintegrals mit der electromotorischen Kraft nichts ändert. Wenn allgemein A die in der Hauptleitung vorhandene electromotorische Kraft ist, W der Widerstand der Galvanometerleitung (gegen welchen derjenige der Hauptleitung zu vernachlässigen ist), P das Selbstpotential der Galvanometerrollen, gegen welches das aller anderen Leitungen verschwin-

dend ist, so gilt für die Intensität in dem nach Unterbrechung von c_1 vorhandenen Stromkreise als Function der Zeit die Differentialgleichung:

$$i W = A - P\frac{di}{dt}.$$

Rechne ich die Zeit vom Augenblicke der Unterbrechung von c_1 an und nenne die Intensität des vor dieser Unterbrechung in der Galvanometerleitung existirenden Zweigstromes i_0, so ergibt die Integration:

$$i = \frac{A}{W} + \left(i_0 - \frac{A}{W}\right)e^{-\frac{W}{P}t}.$$

A/W ist aber gleich dem schliesslichen Werthe der Intensität und dieser ist sehr gross gegen i_0. Vernachlässige ich das letztere gegen A/W, so wird also:

$$i = \frac{A}{W}\left(1 - e^{-\frac{W}{P}t}\right).$$

W und P haben bei den drei Messungen, welche zur Bestimmung der Polarisation dienen, denselben Werth; i und das Integral $\int i dt$ wird mithin auch bei Berücksichtigung der Selbstinduction proportional der electromotorischen Kraft A. Ausserdem war bei meinen Versuchen W sehr gross gegen P, sodass also die Phase des Anwachsens von i nur sehr kurze Zeit dauerte und ihr Einfluss mithin nur sehr wenig in Betracht kam. Davon konnte ich mich auch durch den Versuch überzeugen, indem für die angewandten Verhältnisse bei Benutzung eines constanten Elements als A, wie sich aus den Ausschlägen des Galvanometers ergab, das Integral $\int_0^{\mathfrak{T}} i dt$, sehr nahe proportional war der Zwischenzeit $\mathfrak{T}$, sodass also das inconstante Glied in i, welches dem Extrastrom entspricht, nur ganz untergeordnet in Betracht kam.

Es ist nun auseinander zu setzen, wie sich das Stromintegral aus den Beobachtungen ergibt. Allgemein ist das Stromintegral proportional der Geschwindigkeit, welche der kurze Strom der Nadel ertheilt. Wenn die letztere ungedämpft ist und vor dem Stoss keine Ablenkung besass, ist bekanntlich die ertheilte Geschwindigkeit proportional dem Sinus des halben einseitigen Ausschlages. Bei einem Gal-

vanometer von erheblicher Empfindlichkeit, und ein solches musste benutzt werden, hat aber infolge der grossen Schwingungsdauer auch eine schwache Dämpfung, einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Grösse des ersten Ausschlages; ausserdem aber erhielt bei meinen Versuchen die Nadel den Stromstoss nicht in ihrer natürlichen Ruhelage, sondern in einer abgelenkten Lage infolge des Zweigstromes, welcher schon vor dem Stosse durch die Galvanometerleitung fliesst. Wie unter diesen Bedingungen die durch den Stoss ertheilte Geschwindigkeit aus den beobachteten Grössen zu berechnen ist, hat schon Hr. P. Culmann gezeigt.[1])

Wenn ϑ der variable Ablenkungswinkel, $\varkappa$ der Dämpfungscoëfficient ist, wenn ferner angenommen wird, dass das Drehungsmoment der Kräfte, welche die Nadel in die Gleichgewichtslage zurückzudrehen streben, proportional ϑ ist und die Richtkraft dividirt durch das Trägheitsmoment der Nadel $= n^2$ gesetzt wird, so gilt die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2\vartheta}{dt^2} = -n^2\vartheta - 2\varkappa\frac{d\vartheta}{dt}, \tag{1}$$

deren Integral:

$$\vartheta = Ce^{-\varkappa t}\sin\left(\frac{2\pi}{T}t + \gamma\right) \tag{2}$$

ist, wo anstatt der Constante n die Schwingungsdauer T eingeführt ist:

$$\frac{2\pi}{T} = \sqrt{n^2 - \varkappa^2};$$

C und γ sind Integrationsconstanten.

Dieser Werth von ϑ gilt für die Schwingungen, welche die Nadel nach dem Stosse ausführt; der Stoss, dessen Dauer gegen die Schwingungsdauer der Nadel unendlich klein ist, soll zur Zeit $t = 0$ erfolgt sein; dann war für $t = 0$ ϑ gleich der constanten Ablenkung, welche der Zweigstrom hervorbrachte und welche ϑ_0 genannt werden soll. Es muss also sein:

$$\vartheta_0 = C\sin\gamma. \tag{3}$$

Ferner ist allgemein:

---

1) P. Culmann, Eine Methode zur experimentellen Bestimmung des Selbstpotentials einer Spirale. Inauguraldiss. Berlin 1884. Beibl. 9, p. 279. 1885.

$$(4) \qquad \frac{d\vartheta}{dt} = Ce^{-\varkappa t}\left[\frac{2\pi}{T}\cos\left(\frac{2\pi}{T}t+\gamma\right) - \varkappa \sin\left(\frac{2\pi}{T}t+\gamma\right)\right].$$

Daraus folgt bei Einführung des natürlichen logarithmischen Decrements $\lambda = \varkappa T/2$:

$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{t=0} = C\frac{2\pi}{T}\left(\cos\gamma - \frac{\lambda}{\pi}\sin\gamma\right)$$

und bei Benutzung von (3):

$$(5) \qquad \left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{t=0} = \frac{2\pi}{T}\left(\sqrt{C^2-\vartheta_0^2} - \frac{\lambda}{\pi}\vartheta_0\right).$$

War die Geschwindigkeit vor dem Stoss gleich Null, so ist dies die Geschwindigkeit, welche der Nadel durch denselben ertheilt worden ist. Nun folgt ferner aus Gleichung (4) für die Zeit t_m des ersten Umkehrpunktes:

$$(6) \qquad \operatorname{tg}\left(\frac{2\pi}{T}t_m+\gamma\right) = \frac{\pi}{\lambda}$$

mit der Bedingung, dass t_m die kleinste positive Wurzel dieser Gleichung ist. Um nun auch bei der einzelnen Messung möglichst unabhängig zu werden von etwaiger Ungleichheit der beiderseitigen Ausschläge infolge asymmetrischer Stellung von Nadel und Rollen oder anderer Verhältnisse, sollen die beiden ersten Umkehrpunkte abgelesen werden; für den zweiten Umkehrpunkt ist $t = t_m + T/2$. Für die beiden ersten Umkehrpunkte soll ϑ gleich s_1, resp. gleich $-s_2$ sein; also nach Gleichung (2):

$$s_1 = Ce^{-\varkappa t_m}\sin\left(\frac{2\pi}{T}t_m+\gamma\right)$$

$$s_2 = Ce^{-\varkappa\left(t_m+\frac{T}{2}\right)}\sin\left(\frac{2\pi}{T}t_m+\gamma\right).$$

Nenne ich den Schwingungsbogen zwischen dem ersten und zweiten Umkehrpunkte $2s$, so ist:

$$(7_a) \qquad 2s = s_1 + s_2 = Ce^{-\varkappa t_m}\left(1+e^{-\lambda}\right)\sin\left(\frac{2\pi}{T}t_m+\gamma\right)$$

und unter Benutzung von (6):

$$(7_b) \qquad C = 2s\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\pi^2}}\,\frac{e^{\varkappa t_m}}{1+e^{-\lambda}}.$$

Vermöge der Gleichungen (3), (6), (7_b) kann ich aus den beobachteten Grössen $\varkappa\lambda T\vartheta_0 s$ die Grössen $t_m\gamma C$ berechnen,

und mit C in (5) eingehend erhalte ich die Geschwindigkeit, welche der Stoss ertheilt hat.

Nun ist bei den Versuchen $\varkappa$ und damit λ klein; in erster Annäherung wird daher aus (7_b) $C = s$; diesen Werth kann ich für C in (3) annehmen; dann habe ich:

(8) $$\vartheta_0 = s \sin \gamma,$$

sodass sich hieraus unmittelbar γ, dann aus (6) t_m und aus (7_b) ein genauer Werth von C berechnen lässt. Wenn bei der Kleinheit von $\varkappa$ und λ durchweg die zweiten und höheren Potenzen dieser Grössen vernachlässigt werden, vereinfachen sich die Gleichungen bedeutend. Aus (6) folgt dann:

$$\frac{\pi}{2} - \left(\frac{2\pi}{T} t_m + \gamma\right) = \frac{\lambda}{\pi}.$$

Setze ich den hieraus folgenden Werth von t_m in (7_b) ein, entwickele die Exponentialgrössen in Reihen und vernachlässige die zweiten Potenzen von $\varkappa$ und λ, so wird:

(9) $$C = s\left(1 + \lambda - \lambda \frac{\gamma}{\pi}\right).$$

Da es mir nur darauf ankommt, eine der ertheilten Geschwindigkeit und damit dem Stromintegral und der electromotorischen Kraft proportionale Grösse, welche ich S nennen will, zu haben, so kann ich nach (5) setzen:

(10) $$S = \sqrt{C^2 - \vartheta_0^2} - \frac{\lambda}{\pi} \vartheta_0.$$

Die Gleichungen (8), (9), (10) werden im allgemeinen zur Berechnung der Beobachtungen dienen.

In vielen Fällen ist ϑ_0 sehr klein gegen s und damit auch gegen C; dann wird die Rechnung einfacher. In (8) kann $\sin \gamma = \gamma$ gesetzt werden; setze $\gamma = \vartheta_0/s$ in (9) ein, so wird:

$$C = s(1 + \lambda) - \frac{\lambda}{\pi} \vartheta_0;$$

ferner kann in (10) die Wurzel entwickelt werden, und indem ich für C den eben angegebenen Werth einsetze, erhalte ich:

(11) $$S = s(1 + \lambda) - \frac{2\lambda}{\pi} \vartheta_0 - \frac{1 - \lambda}{2} \frac{\vartheta_0^2}{s}.$$

Ob nach den Formeln (8), (9), (10) gerechnet werden muss, oder ob ϑ_0 so klein ist gegen s, dass in Anbetracht der Genauigkeit der Beobachtungen die Formel (11) genügt,

ist in jedem einzelnen Falle durch eine leichte Ueberlegung zu entscheiden.

Es ist noch zu bemerken: Die Differentialgleichung (1) setzt voraus, dass das Drehungsmoment der Kräfte proportional ϑ ist; richtiger wäre das Drehungsmoment proportional sin ϑ gesetzt worden, da es sich hauptsächlich um den Erdmagnetismus (untergeordnet um die Torsion des Coconfadens) handelt. An Stelle von (1) hätte also gesetzt werden sollen:

$$\frac{d^2\vartheta}{dt^2} = -n^2 \sin\vartheta - 2\varkappa\frac{d\vartheta}{dt}. \tag{12}$$

Setze ich die Dämpfung $\varkappa = 0$, so ergibt einmalige Integration:

$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 = A^2 - 4n^2 \sin^2\frac{\vartheta}{2}, \tag{13}$$

wo A die Integrationsconstante ist.

Für die erste Maximalablenkung wieder $\vartheta = s_1$, für die zweite $\vartheta = -s_2$ gesetzt, erhalte ich, da beidemal $d\vartheta/dt = 0$ ist:

$$A = 2n \sin\frac{s_1}{2} = 2n \sin\frac{s_2}{2},$$

oder um analog zu verfahren, wie bei Ableitung der Gleichung (7_b):

$$A = n\left(\sin\frac{s_1}{2} + \sin\frac{s_2}{2}\right).$$

Dies in (13) eingesetzt, gibt für $t = 0$, wo auch wieder $\vartheta = \vartheta_0$ zu setzen ist, für das Quadrat der durch den Stromstoss ertheilten Geschwindigkeit:

$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2_{t=0} = n^2\left[\left(\sin\frac{s_1}{2} + \sin\frac{s_2}{2}\right)^2 - \left(2\sin\frac{\vartheta_0}{2}\right)^2\right]. \tag{14}$$

Setze ich andererseits in (1) die Dämpfung $\varkappa = 0$, so ergibt die der vorstehenden vollkommen analoge Rechnung:

$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2_{t=0} = n^2\left[\left(\frac{s_1 + s_2}{2}\right)^2 - \vartheta_0{}^2\right], \tag{15}$$

welche Gleichung auch aus (5) für $\varkappa = \lambda = 0$ folgt. (14) unterscheidet sich von (15) dadurch, dass an Stelle von s_1, s_2, ϑ_0 zu setzen ist:

$$2\sin\frac{s_1}{2}, \quad 2\sin\frac{s_2}{2}, \quad 2\sin\frac{\vartheta_0}{2}.$$

Da nun das vernachlässigte $\varkappa$ thatsächlich klein ist, werde ich den Umstand, dass das Drehungsmoment der magnetischen Kräfte nicht proportional ϑ, sondern $\sin\vartheta$ ist, hinreichend berücksichtigen, wenn ich zur Berechnung der Beobachtungen in die Gleichungen (8), (9), (10), resp. (11) nicht die Winkel s_1, s_2, ϑ_0, sondern die doppelten sinus der halben Winkel einführe. ϑ_0 war nun bei allen Beobachtungen so klein, dass es merklich gleich $2\sin(\vartheta_0/2)$ war. s_1 und s_2 waren stets so klein und so nahe gleich, dass:

$$\sin\frac{s_1}{2}+\sin\frac{s_2}{2}=2\sin\frac{s_1+s_2}{4}$$

war. Statt also die Correction auf die doppelten Sinus der halben Winkel an s_1 und s_2 einzeln anzubringen, konnte sie an $s=(s_1+s_2)/2$ angebracht werden. Endlich kam es mir nur darauf an, eine dem Strommintegral proportionale Grösse zu haben; war also bei Ablesung mit Fernrohr und Scala ϑ_0 die anfängliche Ablenkung des Galvanometers, m der unmittelbar abgelesene Schwingungsbogen vom ersten zum zweiten Umkehrpunkte, beides in Scalentheilen, so genügte es, $m/2$ durch Anbringung der Correction auf eine dem sinus des halben Winkels proportionale Grösse zu reduciren,[1]) und mit dieser Grösse als s und dem direct gefundenen ϑ_0 in die Gleichungen (9) bis (11) einzugehen.

Es soll noch ein Einwand gegen die Methode besprochen werden, dessen Widerlegung die Versuche liefern müssen.

Die Intensität in der Hauptleitung ist bis zur Unterbrechung des Contactes c_1 ausserordentlich viel grösser, als in der Zwischenzeit, in welcher die Galvanometerleitung von grossem Widerstand an Stelle des kleinen Widerstandes von c_1 getreten ist. Die electromotorische Kraft der Polarisation wird daher vom Augenblicke der Unterbrechung von c_1 an beginnen abzufallen, und es fragt sich, wie dieser Abfall in der Berechnung sich geltend machen muss. Dass die Grösse S aus Gleichung (10) oder (11) proportional $\int i\,dt$ ist, und dass i proportional der electromotorischen Kraft ist, bleibt ungeändert bestehen. Es sei gefunden worden bei eingeschalteter Zelle $S=A$, bei ausgeschalteter Zelle für die Batterie allein $S=B$, für ein Normalelement $S=N$. Dann ist, wenn

1) Siehe Kohlrausch, Leitfaden 1884. p. 158.

E die electromotorische Kraft der Batterie, $\mathfrak{p}$ die veränderliche electromotorische Kraft der Polarisation, n diejenige des Normalelementes ist, und wenn der nur sehr kleine Einfluss der Selbstinduction (s. p. 204) ganz vernachlässigt wird:

$$\frac{B-A}{N} = \frac{\int E dt - \int (E-\mathfrak{p}) dt}{\int n dt},$$

oder da allein $\mathfrak{p}$ Function von t ist und die Integration über die Zwischenzeit von $t=0$ bis $t=\mathfrak{T}$ zu erstrecken ist:

$$\frac{B-A}{N} = \frac{1}{n\mathfrak{T}} \int_0^{\mathfrak{T}} \mathfrak{p} dt.$$

Unter Voraussetzung constanter Polarisation p würde $(B-A)/N = p/n$ werden. Es ist also:

$$p = \frac{\int_0^{\mathfrak{T}} \mathfrak{p} dt}{\mathfrak{T}}.$$

Der Werth p, wie er sich aus den drei Grössen B, A, N bei Annahme constanter Polarisation ergibt, ist also gleich dem Mittelwerthe der in Wirklichkeit veränderlichen Polarisation $\mathfrak{p}$ vom Augenblick der Unterbrechung bis zur Zeit $\mathfrak{T}$. Alle bisherigen Methoden (abgesehen von den auf Intensitätsmessungen, wie im ersten Theile dieser Arbeit, beruhenden) ergaben den Werth der Polarisation nach Ablauf einer bestimmten kurzen Zeit. Diesen Methoden gegenüber hat bei meiner Methode also der Abfall der Polarisation nach der Unterbrechung der Electrolyse (streng genommen findet bei mir nur eine Verminderung der Intensität auf einen sehr kleinen Werth statt) einen weit geringeren Einfluss auf die Messung. In wie weit sich ein solcher doch noch geltend macht, ist experimentell zu entscheiden.

2. Einzelheiten der Ausführung.

Das benutzte Galvanometer war ein zur Messung von Stromstössen geeignetes Galvanometer von R. Voss in Berlin. Sein Widerstand war 764 S.-E. Für ein Milliontel Ampère gab dasselbe bei einem Scalenabstand von 2—$2^1/_2$ m eine Ablenkung von rund 200 Scalentheilen.

Der sehr grosse Widerstand, welchen die Methode in

der Galvanometerleitung verlangt, wurde aus Graphitstrichen auf mattem Glas gebildet, von welchen ich mir einen Satz bis zu 40000 S.-E. herstellte.

Ausser dem Graphitwiderstand befand sich auch stets ein Widerstand von 1000 S.-E. in Gestalt eines Stöpselrheostaten in der Galvanometerleitung, um aus noch zu erwähnenden Gründen kleinere Widerstände aus der Galvanometerleitung ausschalten zu können. Der grosse Widerstand in der Galvanometerleitung machte es nothwendig, um Nebenschlüsse sicher zu vermeiden, den ganzen übrigen Stromkreis auf's sorgfältigste zu isoliren.

Durch ein System von Wippen, welche vom Platz vor dem Fernrohr aus dirigirt werden konnten, liessen sich alle Umschaltungen in schneller Folge machen; ebenso befand sich neben dem Fernrohr der Stromschlüssel, durch dessen Oeffnen der Electromagnet am Pendelunterbrecher das Pendel fallen liess.

Die Zwischenzeit $\mathfrak{T}$, d. h. die Zeit zwischen der Unterbrechung der beiden Pendelcontacte c_1 und c_2, ist zunächst proportional der in Betracht kommenden Entfernungscomponente der beiden Contacte; diese ist durch die Zahl der Umdrehungen der Mikrometerschraube gegeben, welche die Verschiebung des beweglichen Contactes c_2 bewirkt. Diejenige Stellung des letzteren, bei welcher die Zwischenzeit $= 0$ ist, d. h. beide Contacte zugleich unterbrochen werden, die Nulllage, lässt sich bis auf $^1/_{100}$ Umdrehung der Schraube genau bestimmen in der folgenden von Hrn. Culmann[1]) angegebenen Weise. Der verschiebbare Contact c_2 wird in die Nähe der Nulllage gebracht, und zwar immer so, dass er vom Pendel zu zweit unterbrochen wird. Dann stellt man die Fussschrauben des Apparates so, dass das Pendel vermöge seiner Schwere den Hebel des festen Contactes c_1 wegdrückt, sich aber gegen den Hebel des verschiebbaren c_2 anlehnt, ohne ihn wegzudrücken, weil es der Druck beider Hebel zusammen nicht überwinden kann.

Wenn man nun den verstellbaren Contact c_2 nach der Nulllage hinrücken lässt, so nimmt sein Hebel das Pendel mit, bis die Nulllage erreicht ist; wird dieselbe überschritten,

1) Culmann, l. c. p. 21.

so bleibt das Pendel an dem Hebel des nun geschlossenen festen Contactes c_1 anliegen, während der Hebel des verschiebbaren c_2 vom Pendel zurückgehalten wird und nunmehr c_2 unterbrochen ist. Ob der eine oder der andere Contact geschlossen ist, erkennt man leicht an dem Schall, welches ein leichtes Klopfen gegen den Hebel erregt.[1])

Den Zeitwerth einer Umdrehung der Mikrometerschraube kann man in doppelter Weise bestimmen. Erstens mechanisch durch Berechnung der Geschwindigkeit des Pendels beim Durchgang durch die Ruhelage aus Schwingungsdauer, Entfernung von der Axe und Amplitude. In dieser Weise ergab sich der Werth eines Schraubenganges zu $0{,}0_3112$ Secunden. Die Axenlager der Frictionsräder, auf welchen das Pendel lief, waren sehr ausgenutzt; infolge der starken Reibung ist daher der obige Werth unzuverlässig.

Die andere Bestimmungsweise ist die Pouillet'sche Zeitmessungsmethode, welche ich in derselben Weise wie Hr. Schiller anwendete.[2]) So ergab sich der Werth eines Schraubenganges zu $0{,}0_3118$ sec. Dieser zuverlässige Werth wurde zur Berechnung der jedesmaligen Zwischenzeit benutzt.

Wesentlich durch den Widerstand des festen Pendelcontactes c_1 ist die Intensität des vor der Zwischenzeit im Galvanometer vorhandenen Zweigstromes und damit die Ablenkung ϑ_0 bedingt. Nun geht aus Gleichung (10) p. 207 hervor, dass bei gleicher absoluter Sicherheit in der Bestimmung von C und ϑ_0 die Bestimmung der electromotorischen Kraft um so unsicherer ist, je kleiner $C - \vartheta_0$, oder je grösser ϑ_0 gegen C, d. h. gegen den nach dem Stromstoss stattfindenden Ausschlag ist. Ausserdem aber ist die Bestimmung von ϑ_0 weit weniger sicher, als diejenige des Ausschlages.

Letzteres lag vor allem daran, dass das Pendel localer Verhältnisse halber nicht auf einen erschütterungsfreien Pfeiler gestellt werden konnte; bei kleinen Erschütterungen änderte

1) In einer neuerdings erschienenen Arbeit gibt Hr. P. Culmann an, dass man noch genauer beim Anlegen der Finger gegen die Hebel durch das Gefühl erkennen kann, wann beide Contacte vom Pendel gleichzeitig geöffnet werden. Züricher Vierteljahrsschr. 1888. p. 277; Beibl. 13. p. 562. 1889.

2) Schiller, l. c.; Wied. Electr. 4. p. 228.

sich aber der Widerstand des einem Mikrophoncontacte vergleichbaren c_1 und damit die Intensität des Zweigstromes, und um so stärker, je grösser diese war. Die durch ϑ_0 gemessene Intensität des Zweigstromes musste daher im Verhältniss zur Stärke des Stromstosses möglichst vermindert werden; dies konnte, wenn die Intensität des polarisirenden Stromes in der Hauptleitung nicht herabgesetzt werden sollte, durch Verringerung des Widerstandes von c_1 geschehen. Zu diesem Zwecke wurden bei manchen Versuchen die beiden Platinflächen des Contactes und ebenso die Axenenden des drehbaren Hebels galvanisch ganz dünn verkupfert und dann durch Bestreichen mit einem in Quecksilberlösung getränkten Fliesspapierstückchen mit einer ganz feinen Amalgamhaut versehen. Dadurch wurde der Widerstand von c_1 und damit die Ablenkung ϑ_0 sehr herabgesetzt.

Die erwähnten Schwankungen des Zweigstromes erschwerten oft die Messungen in unangenehmster Weise; besonders günstig erwiesen sich Tage mit frischem Schneefall, durch welchen die Erschütterungen des Wagenverkehrs sehr vermindert werden. In allen Fällen musste zur Messung ein ruhiger Augenblick benutzt werden, in welchem die Galvanometernadel nur um einen Scalentheil oder weniger schwankte; bei der grossen Schwingungsdauer der Nadel (ca. 25 Secunden) liess sich dann hinreichend genau der Stromstoss gerade in einem Umkehrpunkt ertheilen, sodass die Voraussetzung von p. 206 erfüllt war, dass die Geschwindigkeit der Nadel im Augenblicke vor dem Stosse gleich Null sei.

In der Hauptleitung befand sich auch noch eine Tangentenbussole zur Ablesung der Intensität vor der Unterbrechung von c_1, und ein Rheostat. Zunächst wurde bei Ausführung der Versuche in der angegebenen Weise das der electromotorischen Kraft proportionale S (Gleichung 10) bei eingeschalteter Zersetzungszelle ohne weiteren Widerstand in der Hauptleitung bestimmt. Dann wurde die Zelle ausgeschaltet und statt ihrer soviel Widerstand vom Rheostaten zugeschaltet, dass die Intensität vor Unterbrechung von c_1 in der Hauptleitung dieselbe war, wie bei eingeschalteter Zelle. Infolge dessen wurde die electromotorische

Kraft der Batterie E gemessen, nachdem die Intensität bis zur Unterbrechung von c_1 denselben Werth gehabt hatte, wie bei der Messung von $E-p$; wenn also E von der Intensität abhängig war, so konnte dies keinen Fehler verursachen. Damit aber der während der Zwischenzeit vorhandene einfache Stromkreis möglichst bei eingeschalteter und bei ausgeschalteter Zelle gleichen Gesammtwiderstand hatte, wie es die Proportionalität des Stromstosses mit der electromotorischen Kraft verlangte, wurde aus dem Rheostaten in der Galvanometerleitung ein gleicher Widerstand ausgeschaltet, wie in der Hauptleitung anstatt der Zelle eingeschaltet war. Die Messungen mit und ohne Zelle wurden bei einer Versuchsreihe abwechselnd in Pausen, mit Umkehr der Stromesrichtung im Galvanometer angestellt. Vor und nach einer solchen Reihe von Versuchen wurden mehrere Bestimmungen von S für die bekannte electromotorische Kraft eines Normalelements gemacht. Als solche dienten sogenannte „hohe" Daniell.[1]), deren Constanz für die in Frage kommenden Bestimmungen vollkommen hinreichend ist. Zur Bestimmung von S wurden immer zwei solche Elemente hintereinander geschaltet benutzt. Da die electromotorische Kraft derselben nur bei geringer Intensität hinreichend constant ist, wurde bei ihrer Benutzung jedesmal gleichzeitig mit denselben in die Hauptleitung 1000 S.-E. vom Rheostaten eingeschaltet und ebensoviel aus der Galvanometerleitung ausgeschaltet.

In allerdings nur roher Weise lässt sich nach Ermittelung der Polarisation auch der Widerstand der Zersetzungszelle berechnen. Ist $E-p$ die in Volt ausgedrückte electromotorische Kraft: Batterie minus Polarisation, und ist J die an der Tangentenbussole abgelesene Intensität in Ampère, so ergibt das Ohm'sche Gesetz den Widerstand des ganzen Kreises in Ohm. Der Widerstand des ganzen Kreises bei eingeschalteter Zelle ist gleich dem inneren Widerstand der Batterie plus dem der Verbindungsdrähte plus dem des Contactes c_1 plus dem Widerstande der Zersetzungszelle. Da letzterer gross ist gegen alle übrigen, so kann der in obiger

1) Beschreibung bei Nahrwold, Wied. Ann. **5**. p. 467. 1878; auch H. von Helmholtz, Wissensch. Abh. I. p. 900, Wied. Ann. **11**. p. 738. 1880; Wied. Electr. **1**. p. 762.

Weise berechnete Widerstand des ganzen Kreises als derjenige der Zersetzungszelle genommen werden.

3. Versuche.

a) Allgemeine Bemerkungen. — Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode für die Messung electromotorischer Kräfte überhaupt wurden zunächst einige Messungen mit constanten Elementen angestellt. Von 6 Normaldaniell wurde successiv einzeln und zu mehreren hintereinander die electromotorische Kraft bestimmt. Die einzelnen Elemente gaben bis auf 0,4 Proc. gleiche Werthe; die nach meiner Methode beobachteten Werthe der electromotorischen Kraft bei der Combination mehrerer Elemente ergaben sich stets bis auf höchstens 0,7 Proc. gleich der aus den Einzelwerthen berechneten electromotorischen Kraft.

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Polarisation waren Zelle und Electroden im allgemeinen dieselben wie bei den Messungen des ersten Theiles (p. 71). Die Einzelheiten waren manchmal verschieden und werden bei jeder Versuchsreihe erwähnt. Für einen Theil einer Versuchsreihe sollen die direct gemessenen Grössen ϑ_0, die anfängliche Ablenkung, und m, der uncorrigirte Schwingungsbogen vom ersten zum zweiten Umkehrpunkte, sowie das aus diesen berechnete, der jedesmaligen electromotorischen Kraft proportionale S vollständig mitgetheilt werden (Tabelle IV). Die Verhältnisse waren relativ sehr ungünstig; die Werthe der Polarisation, welche in Tab. X angegeben sind, stimmen verhältnissmässig wenig gut überein, weil ϑ_0 gegenüber m recht gross ist und p nur etwa ein Fünftel von E beträgt.[1]) Für die Zwischenzeit $\mathfrak{T}$ waren gruppenweis zwei verschiedene Werthe gewählt.

Nur für die zwei hohen Daniell durften die Werthe von S nach der abgekürzten Formel (11) berechnet werden; alle anderen Messungen mussten, wenn nicht Fehler bis zu mehreren Zehntel Daniell begangen werden sollten, nach den Gleichungen (8), (9), (10) berechnet werden.

Unmittelbar nach Anstellung einer jeden Messung, welche eine Unterbrechung nothwendig mit sich bringt, wurde der Strom sofort wieder durch die Zelle geschickt.

1) Vergl. die Auseinandersetzungen auf p. 212 und 228.

Tabelle IV.

Zwischenzeit $a = 0{,}00100$ Secunden, $E = 7$ Bunsen.
$b = 0{,}00059$ „

Nr.	Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	Stromschaltung. Zersetzungszelle:	ϑ_0	m	S
8	$2^h\ 20^m$		eingeschaltet	16,5	82,0	38,67
9	2 27	a	ausgeschaltet; statt ihrer 50 S.-E.	19,7	101,8	48,35
10	2 47		eingeschaltet	16,8	82,2	38,65
11	$3^h\ 7^m$		eingeschaltet	20,2	60,9	23,62
12	3 16	b	ausgeschaltet; statt ihrer 51 S.-E.	17,0	65,2	28,68
13	3 35		eingeschaltet	22,1	62,3	22,83
14	$3^h\ 55^m$		eingeschaltet	18,0	83,4	38,76
15	4 1		ausgeschaltet; statt ihrer 50 S.-E.	17,2	100,9	48,85
16	4 23	a	eingeschaltet	27,0	92,1	38,55
17	4 29		ausgeschaltet; statt ihrer 50 S.-E.	25,4	107,8	48,99
18	2 hohe Daniell	a	Mittelwerthe aus je 7, resp. 8 Messungen	0,27	16,828	8,691
19		b		0,42	9,935	5,111

Aus den Werthen von S ergibt sich die Polarisation in Daniell beispielsweise gleich:

$$\frac{S_9 - \frac{S_8 + S_{10}}{2}}{S_{18}/2} \quad \text{oder} \quad \frac{S_{12} - \frac{S_{11} + S_{13}}{2}}{S_{19}/2},$$

wo die Indices die Nummer der Messung bezeichnen.

Bemerkenswerth ist die Zunahme von ϑ_0 während der Dauer der Beobachtungsreihe; es hatte bei der ersten Messung der Reihe, 28 Minuten nach Beginn des Stromes, einen Werth von 9,6. Diese Zunahme ist leicht erklärlich: die Contactflächen von c_1 waren vor der Reihe frisch amalgamirt worden; Staub und Oxydation vermehrten im Laufe der Messungen den Widerstand des Contactes mehr und mehr.

Die vorstehende Tabelle möge genügen, um von den Verhältnissen der direct gemessenen Grössen, sowie der Art und Weise, wie die Beobachtungen angestellt wurden, eine zahlenmässige Vorstellung zu geben; von den übrigen noch wiedergegebenen Versuchen sollen nur die aus den Grössen S berechneten Werthe der electromotorischen Kräfte, sowie die Intensitäten des polarisirenden Stromes und die Widerstände der Zersetzungszelle mitgetheilt werden.

b) Versuche bei grosser Zwischenzeit (0,00627 Secunden) für verschiedene Intensitäten. — Eine Reihe von Messungen wurde angestellt bei einer Zwischenzeit von 0,00627 Secunden. Die 0,08 mm dicken Platindrähte, welche als Electroden dienten, waren etwa 50 mm lang. Bei jedem Versuch wurde frische 40procentige Schwefelsäure in die U-Röhre gefüllt; diese selbst wurde wie immer in kleingestossenes Eis gesetzt (s. p. 70). Vor jeder Benutzung wurden die Electroden ausgeglüht, um wesentliche Veränderungen derselben zu verhüten. In die Galvanometerleitung waren 20000 S.-E. Graphit und 1000 S.-E. vom Stöpselrheostaten eingeschaltet, wenn in der Hauptleitung kein Widerstand vom Rheostaten eingeschaltet war. Ich theile vier der Versuchsreihen auszugsweise mit; die electromotorische Kraft der Batterie und damit die Intensität war stufenweise immer grösser.

Tabelle V.

Batterie	Zeit nach Beginn des Stromes	Electromotorische Kraft in Daniell E	P	Intensität des polarisirenden Stromes	Widerstand der Zersetzungszelle
	$-^h$ 40^m	2,73	2,17	0,0017 Amp.	396 S.-E.
1 Bunsen	1 45	2,71	2,25	0,0013 „	421 „
+	2 50	2,65	2,28		
1 Daniell	3 5	2,64	2,27	0,00074 „	590 „
	3 40	2,61	2,26	0,00066 „	630 „
	1^h 5^m	3,44	2,26	0,0141 Amp.	99 S.-E.
	1 30	3,43	„		
2 Grove	2 20	3,45	2,28	0,0113 „	123 „
	3 10	3,39	2,22		
	3 40	3,47	2,26	0,00916 „	157 „
	1^h 55^m	5,035	2,168	0,199 Amp.	17,1 S.-E.
	2 50	5,066	2,207	0,173 „	19,7 „
3 Grove	3 10	5,063	2,213		
	3 25	5,061	2,212	0,182 „	18,6 „
	3 45	5,047	2,209		
	$-^h$ 30^m	6,804	2,166	0,413 Amp.	13,4 S.-E.
	1 0	6,774	2,182		
4 Grove	1 40	6,752	2,185	0,410 „	13,2 „
	2 20	6,716	2,204	0,410 „	13,1 „
	2 50	6,656	2,148	0,408 „	13,1 „

Ich hätte zu noch grösseren Werthen von E und der Intensität bei sonst ungeänderten Verhältnissen fortschreiten können; doch bot dies vorläufig kein Interesse. Zunächst ist ersichtlich, dass die gemessenen Werthe der Polarisation

während der Dauer eines Versuches allmählich grösser werden und nach Ueberschreiten eines Maximums wieder abnehmen. Dieses Verhalten wird auf p. 222 und 223 seine Erklärung finden. Die Maximalwerthe von p sind:

Bei der electromotorischen Kraft der Batterie:

1 Bunsen + 1 Daniell	$p =$	2,28 Dan.
2 Grove		2,28 „
3 „		2,21 „
4 „		2,20 „

Es ist sehr wohl denkbar, dass die schwache Abnahme des Maximums der Polarisation mit wachsender Intensität thatsächlich vorhanden ist, dass also bei den kleinsten Intensitäten, die wir benutzen, die Polarisation schon ihr Maximum erreicht, bei grösseren aber wieder kleiner wird; denn die Temperatur der Flüssigkeitsschichten an den Electroden muss bei stärkerer Intensität grösser sein, und die Polarisation nimmt mit steigender Temperatur ab.

Die obigen Werthe für p geben jedenfalls sehr zuverlässig den Mittelwerth der Polarisation während der Zwischenzeit $\mathfrak{T}$ an. Der eingehendsten Erwägung aber bedarf die Möglichkeit, dass die Polarisation während der Zwischenzeit schon erheblich abgenommen hätte, sodass die obigen Werthe für p erheblich kleiner wären, als die Polarisation während der Electrolyse. Dem gegenüber ist folgendes zu bemerken. Zunächst ist es höchst unwahrscheinlich, dass die Polarisation während der Electrolyse für die eben mitgetheilte Serie von Versuchsreihen bei den höheren Intensitäten grösser gewesen sei, als bei den kleineren, während für das gemessene p (den Mittelwerth während der Zwischenzeit) sich in geringem Maasse die umgekehrte Veränderung ergibt; wenn auch nach der Unterbrechung die Polarisation sehr schnell abnähme, muss man doch erwarten, dass das gemessene p in demselben Sinne eine Abhängigkeit von der Intensität zeigt, wie die wirklich während der Electrolyse stattfindende Polarisation. Das gemessene p zeigt nun keine Zunahme mit steigender Intensität; also ist eine solche auch für die Polarisation während der Electrolyse nicht anzunehmen. Da nun die Polarisation kleiner als E sein muss, E in Tab. V aber im Minimum $= 2{,}6$ Daniell war, würde man aus dieser Erwägung schon zu schliessen haben, dass auch bei den

grössten Intensitäten die Polarisation während der Electrolyse nicht grösser als 2,6 Daniell gewesen ist. Aber auch dieser Werth muss noch als hoch erscheinen gegen die obigen Mittelwerthe von p für die Zwischenzeit; linearen Abfall der Polarisation nach der Unterbrechung vorausgesetzt, müsste sie bei einem Anfangswerth von 2,6 Daniell und einem Mittelwerth für die Zwischenzeit von 2,2 bis 2 3 Daniell, während der Zwischenzeit (0,00627 Secunden) um 0,6 bis 0,8 Daniell abgenommen haben, was kaum annehmbar ist.[1]) Die Entscheidung hierüber mussten Versuche mit noch kürzerer Zwischenzeit liefern.

Aus der Serie von Versuchsreihen lässt sich auch noch einmal wieder ersehen, zu welchen absurden Folgerungen die Annahme eines von der Intensität unabhängigen Widerstandes der Zelle führen würde. Bei dieser Annahme würde aus zwei Intensitätsmessungen J_1 und J_2, für zwei verschiedene Werthe der electromotorischen Kraft der Batterie, E_1 und E_2, folgen:

$$\frac{E_1 - p}{E_2 - p} = \frac{J_1}{J_2}, \quad \text{woraus} \quad p = \frac{E_1 J_2 - E_2 J_1}{J_2 - J_1}.$$

Wenn ich von der Reihe für (1 Bunsen + 1 Daniell), welche starke allmähliche Abnahme von E und J zeigt, die Endwerthe, von den übrigen Reihen die Mittel aller Werthe von E und J nehme, erhalte ich die zusammengehörigen Paare:

	α	β	γ	δ
	1 Bunsen + 1 Daniell	2 Grove	3 Grove	4 Grove
E	2,61	3,44	5,05	6,74
J	$0{,}0_3 66$	0,0115	0,185	0,410

Es ergibt sich dann nach der obigen Formel die Polarisation:

aus α und β zu 2,57 Daniell;
„ β „ γ „ 3,34 „
„ γ „ δ „ 3 7 „

also wie bei der Berechnung nach der Ohm'schen Methode im I. Theile dieser Arbeit sehr grosse und mit steigender Stromstärke bis zur höchsten Intensität immer noch wachsende Werthe. Diese enorme Zunahme wäre gänzlich un-

1) Hr. Bernstein fand mit seinem Rheotom in 0,001 898 Secunden einen Abfall der Polarisation von 1 Proc. Pogg. Ann. **155**, p. 177. 1875.

vereinbar mit der annähernden Constanz der Mittelwerthe von p, welche wir für die Zwischenzeit gefunden haben.

Wenn die gefundenen Werthe für p, den Mittelwerth der Polarisation während der Zwischenzeit, auch für den Werth derselben während der Electrolyse genommen werden, so ergeben sich für den Widerstand der Zelle die in der Tabelle V angegebenen Werthe. Dieselben nehmen von etwa 600 S.-E. bei den kleinsten Intensitäten ab bis auf 13 S.-E. bei den grössten Intensitäten. Dabei ist nun aber zu bemerken, dass bei den kleinen Intensitäten schon ein geringer Abfall der Polarisation während der Zwischenzeit den Werth des Widerstandes in der Rechnung viel zu gross erscheinen lassen muss. Denn $E - p$ war bei den Versuchen für 1 Bunsen + 1 Daniell nur 0,3 bis 0,5 Daniell; wenn aber p nur um 0,1 Daniell kleiner wäre, als die Polarisation während der Electrolyse, müsste sich der Widerstand der Zelle nach dem Ohm'schen Gesetz um ein Drittel bis ein Fünftel seines Werthes zu gross ergeben. Wegen dieser Unsicherheit wage ich auch nicht zu behaupten, dass die stellenweise hervortretende Veränderlichkeit des Widerstandes während der Dauer eines Versuches wirklich stattgefunden hat.

c) Verkleinerung der Zwischenzeit bei geringen Intensitäten. — Es wurde zunächst eine Reihe von Versuchen angestellt, um für kleine Intensitäten zu ermitteln, ob sich bei Verminderung der Zwischenzeit erheblich grössere Werthe für p ergeben würden. Die Batterie war bei denselben 1 Bunsen + 1 Daniell; die feinen Platindrahtelectroden ca. 33 mm lang; die Zelle mit 40procentiger Schwefelsäure gefüllt und wie bei allen übrigen Versuchen in kleingestossenes Eis gesetzt. Die Intensität des polarisirenden Stromes war immer sehr klein; ungefähr 0,001 Ampère; genauer wurde sie nicht bestimmt. Bei Ausschaltung der Zelle wurde anstatt ihrer jedesmal 1000 S.-E. in die Hauptleitung eingeschaltet (und ebensoviel aus der Galvanometerleitung ausgeschaltet), wobei dann die Intensität etwas grösser war, als bei eingeschalteter Zelle. Um den Einfluss einer Verkleinerung der Zwischenzeit möglichst hervortreten zu lassen, wurden die Messungen abwechselnd bei verschiedenen Zwischenzeiten vorgenommen, z. B. eine erste Bestimmung der Pola-

risation bei der Zwischenzeit a, eine zweite bei der Zwischenzeit b, dann eine dritte wieder bei der Zwischenzeit a; unter der Annahme linearer Veränderung der Polarisation mit der Zeit wurde dann aus der ersten und dritten Messung durch Interpolation berechnet, welchen Werth man bei der Zwischenzeit a zur Zeit der zweiten Messung erhalten haben würde. Die Differenz des interpolirten Werthes mit dem, welchen für die Zwischenzeit b die zweite Messung ergeben hatte, wurde als durch die Variation der Zwischenzeit hervorgerufen betrachtet. Von grösseren Werthen der Zwischenzeit anfangend wurde zu immer kleineren fortgeschritten. Die Resultate einer derartigen Versuchsreihe gibt die folgende Tabelle.

Tabelle VI.

Zwischenzeit $a = 0{,}00840$ Secunden.
$b = 0{,}00426$ „
$c = 0{,}00319$ „

In die Galvanometerleitung eingeschaltet 40000 S.-E. Graphit und 1000 S.-E. vom Stöpselrheostat.

Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	E	p	Interpolation für p aus den beiden benachbarten Werthen	Differenz
		Daniell			
$1^h\ 20^m$	a	2,525	2,098		
2 25	b	2,564	2,217	2,127	0,090
2 55	a	2,564	2,141	2,210	0,069
3 25	b	2,567	2,202	2,150	0,052
3 55	a	2,525	2,160		
4 40	c	2,556	2,251	2,156	0,095
5 10	a	2,535	2,153	2,212	0,059
5 35	c	2,530	2,179		

Zunächst ist in der That das für die kürzere Zwischenzeit gefundene p jedesmal grösser als dasjenige für die längere Zwischenzeit. Die Polarisation nimmt also während der zur Anwendung gekommenen Zwischenzeiten schon merklich ab. Die Differenzen der für die Zwischenzeiten a und b gefundenen Werthe von p sind im Anfang der Versuchsreihe am grössten und werden immer kleiner; wird dann statt b die noch kleinere Zwischenzeit c mit a verglichen, so ergibt sich dabei zunächst eine grössere Differenz für die Werthe von p, die folgende Differenz ist aber auch wieder sehr viel kleiner. Dieses Verhalten zeigte sich in allen Fällen, in welchen vor der Versuchsreihe frische Säure in die Zelle

gefüllt war. War durch die Säure aber schon mehrere Stunden lang vor Beginn der Versuchsreihe ein Strom in demselben Sinne wie bei der Versuchsreihe geschickt worden, so zeigte sich die allmähliche Abnahme der Differenz der p-Werthe für verschiedene Zwischenzeiten entweder nur gering, oder gar nicht, z. B. in folgender Versuchsreihe.

Tabelle VII.

Zwischenzeit $a = 0{,}00840$ Secunden.
$b = 0{,}00139$ „
In die Galvanometerleitung eingeschaltet 20000 S.-E. Graphit und 1000 S.-E. vom Stöpselrheostat.

Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	E Daniell	p Daniell	Interpolation für p aus den beiden benachbarten Werthen	Differenz
$-^{h}$ 30^{m}	a	2,592	2,116		
— 55	b	2,601	2,298	2,153	0,145
1 20	a	2,599	2,190	2,302	0,112
1 50	b	2,564	2,308	2,196	0,112
2 15	a	2,586	2,201		

Die Erklärung dieses Verhaltens ist folgende. Der Abfall der Polarisation nach Unterbrechung des polarisirenden Stromes beruht darauf, dass die Ionen, welche die Polarisation der Electrode hervorrufen, von dieser weg in die Flüssigkeit hinein diffundiren. Diese Diffusion und damit auch der Abfall der Polarisation geschieht umso langsamer, je mehr die von der Electrode entfernteren Flüssigkeitsschichten mit dem betreffenden Ion gesättigt sind. Je länger nun aber die Electrolyse schon gedauert hat, auf um so grössere Entfernung von der Electrode muss die Flüssigkeit mit dem Ion gesättigt sein, um so langsamer muss also auch die Diffusion der polarisirenden Ionen von der Electrode weg vor sich gehen, und um so langsamer fällt die Polarisation nach Unterbrechung des Stromes ab. Wenn die Dicke der mit dem betreffenden Ion gesättigten Schicht, welche die Electrode umgibt, eine gewisse Grösse erreicht hat, wird eine weitere Vermehrung ihrer Dicke die Diffusion nicht mehr merklich verlangsamen; dann ist die Schnelligkeit des Abfalles der Polarisation am kleinsten und nimmt bei längerer Dauer der Electrolyse nicht mehr weiter ab. Dieser Zustand war z. B.

bei den letzten vier Messungen der Polarisation in Tab. VII mit grosser Annäherung erreicht.

Auf die grössere Schnelligkeit des Abfalles der Polarisation, nicht aber auf einen kleineren Werth derselben vor der Unterbrechung ist auch, wie ich glaube, der Umstand zu schreiben, dass die ersten Messungen von p fast in allen Versuchsreihen erheblich kleiner ausfielen, als die folgenden. Letzteres zeigen z. B. die Serien der Tab. V. Wenn dagegen einmal durch längeren Strom dickere Schichten der Flüssigkeit um die Electroden gesättigt sind und nun der Strom auf kurze Zeit unterbrochen wird, so ergibt sich ganz kurze Zeit (höchstens 1 Minute) nach erneutem Stromschluss wieder derselbe Werth für p, wie vor der Unterbrechung. Es ist daraus zu schliessen, dass alsdann sowohl die Polarisation während der Electrolyse wieder denselben Werth erlangt hat, als auch der Abfall während der Zwischenzeit sich mit derselben Geschwindigkeit vollzieht.

Auf wesentlich derselben Ursache scheint mir auch die von Hrn. Bernstein gefundene Thatsache zu beruhen, dass die bei seinen Versuchen durch momentane Ströme hervorgebrachte Polarisation um so langsamer abfällt, je grösser ihr ursprünglicher Werth war, oder, was sich hiermit deckte, je grösser die Intensität des polarisirenden Stromes war.[1]) Um so dicker musste ja auch die gesättigte Schicht um die Electroden sein und um so langsamer ihre Zerstreuung durch Diffusion geschehen.

Dagegen die Wiederabnahme der Werthe von p nach längerer Dauer des Stromes, wie sie z. B. die Versuche von Tab. V zeigen, dürfte nicht an einer Wiederbeschleunigung des Abfalles der Polarisation nach der Unterbrechung liegen, sondern in einem Kleinerwerden ihres Werthes vor der Unterbrechung. Dieses Kleinerwerden würde man sich vielleicht durch Diffusion der neutralen electrolytischen Gase von der einen bis zur anderen Electrode erklären können, deren Polarisation sie dann herabsetzen; man kann auch daran denken, dass durch die Occlusion der Gase in den Platinelectroden, deren Oberfläche aufgelockert wird, was bei der Kleinheit der gesammten Oberfläche der feinen Drähte einen

1) Bernstein, Pogg. Ann. **155**. p. 177. 1875; Wied. Electr. II. p. 736.

erheblich vermindernden Einfluss auf Stromdichtigkeit und damit auf die Polarisation haben kann.

Statt der 41000 S.-E., welche bei der Reihe von Tab. VI in der Galvanometerleitung eingeschaltet waren, waren bei Tab. VII nur 21000 S.-E. eingeschaltet, und zwar weil infolge der Kleinheit der Zwischenzeit b bei Tab. VII der Ausschlag des Galvanometers durch den Stromstoss bei 41000 S.-E. zu klein geworden wäre. Dadurch war bei Tab. VII die Voraussetzung der Proportionalität von Intensität des Stromstosses mit electromotorischer Kraft weniger gut erfüllt, als bei Tab. VI. Eine angenäherte Berechnung des Widerstandes der Zelle aus den Intensitätsmessungen ergab, dass derselbe kleiner als 500 S.-E. war. Nun ist die Intensität des Stromstosses bei eingeschalteter Zelle kleiner als bei ausgeschalteter Zelle: erstens wegen der Gegenkraft der Polarisation, zweitens wegen des Hinzutretens des Widerstandes der Zelle. Wird die Intensitätsverminderung aus letzterem Grunde nicht in Rechnung gezogen, so muss sich p zu hoch ergeben, und zwar kann, wie ein leichter Ueberschlag ergibt, der Fehler in Tab VII etwa 0,01 Daniell betragen haben.

Bei noch weitergehender Verkürzung der Zwischenzeit, wie sie z. B. bei den Versuchen der folgenden Tabelle vorgenommen war, war es nothwendig, den in der Galvanometerleitung zugeschalteten Widerstand auf 11000 S.-E. zu verringern; infolge dessen kann dort p um etwa 0,02 Daniell zu gross berechnet sein. In jeder einzelnen der Versuchsreihen sind alle p-Werthe aber mit demselben Fehler behaftet und die Differenz der p für verschiedene Zwischenzeiten, auf die es uns hauptsächlich bei diesen Versuchen ankommt, wird von dem Fehler also nicht berührt.

Von den folgenden Versuchsreihen mit noch kürzerer Zwischenzeit ist A eine Reihe mit frischer Säure, B eine solche, bei welcher schon mehrere Stunden vorher der Strom in demselben Sinne durch die Säure geleitet war; aus den erörterten Gründen zeigt daher A Abnahme der Differenz für die beiden p-Werthe bei verschiedener Zwischenzeit, während B viel kleinere gleichbleibende Differenz ergibt. Im übrigen sind alle Verhältnisse so, wie auf p. 220 angegeben.

Die Zwischenzeiten waren:

bei der Reihe A $a = 0{,}00139$ Secunden
$b = 0{,}00067$ „
bei der Reihe B $a = 0{,}00127$ „
$b = 0{,}00067$ „

Tabelle VIII.

Bezeichn. der Versuchsreihe	Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	E	p Daniell	Interpol. für p aus d. beiden benachb. Werthen	Differenz
	15^m	a	2,569	2,195		
	52	b	2,600	2,330	2,231	0,099
A	1^h 14	a	2,609	2,253	2,312	0,059
	1 35	b	2,619	2,294	2,246	0,048
	1 56	a	2,585	2,240		
	1^h 40^m	a	2,661	2,444		
	2 5	b	2,634	2,461	2,436	0,025
B	2 30	a	2,651	2,429	2,456	0,027
	2 57	b	2,661	2,451	2,426	0,025
	3 21	a	2,649	2,424		

Die Zwischenzeit noch weiter zu verkürzen, war bei den kleinen electromotorischen Kräften unmöglich, der Stromstoss hätte einen zu kleinen Ausschlag ergeben, um noch mit hinreichender Sicherheit messbar zu sein.

Was nun den Abfall der Polarisation betrifft, wie er sich aus diesen sämmtlichen Versuchen ergibt, so ist derselbe ziemlich beträchtlich; bei Sättigung der Flüssigkeitsschichten an den Electroden ergibt Tabelle VII für die Zwischenzeit 0,00139 Secunden einen um etwa 0,12 Daniell höheren Werth, als für die Zwischenzeit 0,00840 Secunden, und Tabelle VIII B gibt für die Zwischenzeit $0{,}0_3 67$ Secunden einen um 0,026 Daniell höheren Werth als für die Zwischenzeit 0,00127 Secunden. Aus der letzten Versuchsreihe würde sich unter der Annahme eines der Zeit proportionalen Abfalles der Polarisation als deren Werth für die Zwischenzeit 0, d. h. vor der Unterbrechung, berechnen lassen: $p = 2{,}479$ Daniell. Aus dem auf voriger S. angegebenen Grunde ist dieser Werth um etwa 0,02 Daniell zu gross; andererseits aber kann auch die Voraussetzung eines der Zeit proportionalen Abfalles nicht vollkommen erfüllt sein, sondern der Abfall in der Zeit bis zu $0{,}0_3 67$ Secunden, der kleinsten bei diesen Versuchen benutzten Zwischenzeit, schneller gewesen sein, als später. Man wird daher anzu-

erheblich vermindernden Einfluss auf Stromdichtigkeit und damit auf die Polarisation haben kann.

Statt der 41000 S.-E., welche bei der Reihe von Tab. VI in der Galvanometerleitung eingeschaltet waren, waren bei Tab. VII nur 21000 S.-E. eingeschaltet, und zwar weil infolge der Kleinheit der Zwischenzeit b bei Tab. VII der Ausschlag des Galvanometers durch den Stromstoss bei 41000 S.-E. zu klein geworden wäre. Dadurch war bei Tab. VII die Voraussetzung der Proportionalität von Intensität des Stromstosses mit electromotorischer Kraft weniger gut erfüllt, als bei Tab. VI. Eine angenäherte Berechnung des Widerstandes der Zelle aus den Intensitätsmessungen ergab, dass derselbe kleiner als 500 S.-E. war. Nun ist die Intensität des Stromstosses bei eingeschalteter Zelle kleiner als bei ausgeschalteter Zelle: erstens wegen der Gegenkraft der Polarisation, zweitens wegen des Hinzutretens des Widerstandes der Zelle. Wird die Intensitätsverminderung aus letzterem Grunde nicht in Rechnung gezogen, so muss sich p zu hoch ergeben, und zwar kann, wie ein leichter Ueberschlag ergibt, der Fehler in Tab VII etwa 0,01 Daniell betragen haben.

Bei noch weitergehender Verkürzung der Zwischenzeit, wie sie z. B. bei den Versuchen der folgenden Tabelle vorgenommen war, war es nothwendig, den in der Galvanometerleitung zugeschalteten Widerstand auf 11000 S.-E. zu verringern; infolge dessen kann dort p um etwa 0,02 Daniell zu gross berechnet sein. In jeder einzelnen der Versuchsreihen sind alle p-Werthe aber mit demselben Fehler behaftet und die Differenz der p für verschiedene Zwischenzeiten, auf die es uns hauptsächlich bei diesen Versuchen ankommt, wird von dem Fehler also nicht berührt.

Von den folgenden Versuchsreihen mit noch kürzerer Zwischenzeit ist A eine Reihe mit frischer Säure, B eine solche, bei welcher schon mehrere Stunden vorher der Strom in demselben Sinne durch die Säure geleitet [illegible] erörterten Gründen zeigt daher A Abnah[illegible] für die beiden p-Werthe bei verschi[illegible] während B viel kleinere gleichbleiben [illegible] übrigen sind alle Verhältnisse so

Die Zwischenzeiten waren:

bei der Reihe A $a = 0{,}00139$ Secunden
$b = 0{,}00067$ „
bei der Reihe B $a = 0{,}00127$ „
$b = 0{,}00067$ „

Tabelle VIII.

Bezeichn. der Versuchsreihe	Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	E Daniell	p Daniell	Interpol. für p aus d. beiden benachb. Werthen	Differenz
	15m	a	2,569	2,195		
	52	b	2,600	2,330	2,231	0,099
A	1h 14	a	2,609	2,253	2,312	0,059
	1 35	b	2,619	2,294	2,246	0,048
	1 56	a	2,585	2,240		
	1h 40m	a	2,661	2,444		
	2 5	b	2,634	2,461	2,436	0,025
B	2 30	a	2,651	2,429	2,456	0,027
	2 57	b	2,661	2,451	2,426	0,025
	3 21	a	2,649	2,424		

Die Zwischenzeit noch weiter zu verkürzen, war bei den kleinen electromotorischen Kräften unmöglich, der Stromstoss hätte einen zu kleinen Ausschlag ergeben, um noch mit hinreichender Sicherheit messbar zu sein.

Was nun den Abfall der Polarisation betrifft, wie er sich aus diesen sämmtlichen Versuchen ergibt, so ist derselbe ziemlich beträchtlich; bei Sättigung der Flüssigkeitsschichten an den Electroden ergibt Tabelle VII für die Zwischenzeit 0,00139 Secunden einen um etwa 0,12 Daniell höheren Werth, als für die Zwischenzeit 0,00840 Secunden, und Tabelle VIII B gibt für die Zwischenzeit $0{,}0_3 67$ Secunden einen um 0,026 Daniell höheren Werth als für die Zwischenzeit 0,00127 Secunden. Aus der letzten Versuchsreihe würde sich unter der Annahme eines der Zeit proportionalen Abfalles der Polarisation als deren Werth für die Zwischenzeit 0, d. h. vor der Unterbrechung, berechnen lassen: $p = 2{,}479$ Daniell. Aus dem auf voriger S. angegebenen Grunde ist dieser Werth um etwa 0,02 Daniell zu gross; andererseits aber kann auch die Voraussetzung eines der [illegible]tionalen Abfalles nicht vollkommen erfüllt sein, [illegible]n der Zeit bis zu $0{,}0_3 67$ Secunden, der Versuchen benutzten Zwischenzeit, als später. Man wird daher anzu-

erheblich vermindernden Einfluss auf Stromdichtigkeit und damit auf die Polarisation haben kann.

Statt der 41000 S.-E., welche bei der Reihe von Tab. VI in der Galvanometerleitung eingeschaltet waren, waren bei Tab. VII nur 21000 S.-E. eingeschaltet, und zwar weil infolge der Kleinheit der Zwischenzeit b bei Tab. VII der Ausschlag des Galvanometers durch den Stromstoss bei 41000 S.-E. zu klein geworden wäre. Dadurch war bei Tab. VII die Voraussetzung der Proportionalität von Intensität des Stromstosses mit electromotorischer Kraft weniger gut erfüllt, als bei Tab. VI. Eine angenäherte Berechnung des Widerstandes der Zelle aus den Intensitätsmessungen ergab, dass derselbe kleiner als 500 S.-E. war. Nun ist die Intensität des Stromstosses bei eingeschalteter Zelle kleiner als bei ausgeschalteter Zelle: erstens wegen der Gegenkraft der Polarisation, zweitens wegen des Hinzutretens des Widerstandes der Zelle. Wird die Intensitätsverminderung aus letzterem Grunde nicht in Rechnung gezogen, so muss sich p zu hoch ergeben, und zwar kann, wie ein leichter Ueberschlag ergibt, der Fehler in Tab VII etwa 0,01 Daniell betragen haben.

Bei noch weitergehender Verkürzung der Zwischenzeit, wie sie z. B. bei den Versuchen der folgenden Tabelle vorgenommen war, war es nothwendig, den in der Galvanometerleitung zugeschalteten Widerstand auf 11000 S.-E. zu verringern; infolge dessen kann dort p um etwa 0,02 Daniell zu gross berechnet sein. In jeder einzelnen der Versuchsreihen sind alle p-Werthe aber mit demselben Fehler behaftet und die Differenz der p für verschiedene Zwischenzeiten, auf die es uns hauptsächlich bei diesen Versuchen ankommt, wird von dem Fehler also nicht berührt.

Von den folgenden Versuchsreihen mit noch kürzerer Zwischenzeit ist A eine Reihe mit frischer Säure, B eine solche, bei welcher schon mehrere Stunden vorher der Strom in demselben Sinne durch die Säure geleitet war; aus den erörterten Gründen zeigt daher A Abnahme der Differenz für die beiden p-Werthe bei verschiedener Zwischenzeit, während B viel kleinere gleichbleibende Differenz ergibt. Im übrigen sind alle Verhältnisse so, wie auf p. 220 angegeben.

Die Zwischenzeiten waren:

bei der Reihe A $a = 0{,}00139$ Secunden
$b = 0{,}00067$ „
bei der Reihe B $a = 0{,}00127$ „
$b = 0{,}00067$ „

Tabelle VIII.

Bezeichn. der Versuchsreihe	Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	E Daniell	p Daniell	Interpol. für p aus d. beiden benachb. Werthen	Differenz
	15^m	a	2,569	2,195		
	52	b	2,600	2,330	2,231	0,099
A	1^h 14	a	2,609	2,253	2,312	0,059
	1 35	b	2,619	2,294	2,246	0,048
	1 56	a	2,585	2,240		
	1^h 40^m	a	2,661	2,444		
	2 5	b	2,634	2,461	2,436	0,025
B	2 30	a	2,651	2,429	2,456	0,027
	2 57	b	2,661	2,451	2,426	0,025
	3 21	a	2,649	2,424		

Die Zwischenzeit noch weiter zu verkürzen, war bei den kleinen electromotorischen Kräften unmöglich, der Stromstoss hätte einen zu kleinen Ausschlag ergeben, um noch mit hinreichender Sicherheit messbar zu sein.

Was nun den Abfall der Polarisation betrifft, wie er sich aus diesen sämmtlichen Versuchen ergibt, so ist derselbe ziemlich beträchtlich; bei Sättigung der Flüssigkeitsschichten an den Electroden ergibt Tabelle VII für die Zwischenzeit 0,00139 Secunden einen um etwa 0,12 Daniell höheren Werth, als für die Zwischenzeit 0,00840 Secunden, und Tabelle VIII B gibt für die Zwischenzeit $0{,}0_3 67$ Secunden einen um 0,026 Daniell höheren Werth als für die Zwischenzeit 0,00127 Secunden. Aus der letzten Versuchsreihe würde sich unter der Annahme eines der Zeit proportionalen Abfalles der Polarisation als deren Werth für die Zwischenzeit 0, d. h. vor der Unterbrechung, berechnen lassen: $p = 2{,}479$ Daniell. Aus dem auf voriger S. angegebenen Grunde ist dieser Werth um etwa 0,02 Daniell zu gross; andererseits aber kann auch die Voraussetzung eines der Zeit proportionalen Abfalles nicht vollkommen erfüllt sein, sondern der Abfall in der Zeit bis zu $0{,}0_3 67$ Secunden, der kleinsten bei diesen Versuchen benutzten Zwischenzeit, schneller gewesen sein, als später. Man wird daher anzu-

nehmen haben, dass etwa 2,5 Daniell der Werth der Polarisation vor der Unterbrechung gewesen sei, und dass nach den Zahlen der Tabelle VIII Reihe B meine Methode für eine Zwischenzeit von $0{,}0_3 67$ Secunden einen um etwa 0,04 Dan., für eine Zwischenzeit von 0,00127 Sec. einen um etwa 0,07 Dan., und nach dem Werthe der „Differenz" in Tabelle VII für eine Zwischenzeit von 0,00840 Secunden einen um etwa 0,2 Daniell kleineren Werth von p, als den Anfangswerth, ergibt. Diese Zahlen gelten zunächst nur für die Verhältnisse, bei denen sie ermittelt sind; also für kleine Intensität (etwa 0,001 Ampère) des polarisirenden Stromes. Nun ist bereits erwähnt worden, dass Hr. Bernstein durch seine Messungen mit dem Rheotom das Resultat gewonnen hat, dass die Polarisation um so langsamer abfällt, je grösser die Intensität des polarisirenden Stromes war. Die Versuche der Tabelle V ergaben ferner bei kleinen wie bei grossen Intensitäten den Werth $p = 2{,}2$ bis 2,3 Daniell bei einer Zwischenzeit von 0,00627 Secunden. Für kleine Intensitäten wird der Werth der Polarisation vor der Unterbrechung nach dem Obigen etwa um 0,2 Daniell höher gewesen sein. Dies in Verbindung mit dem Bernstein'schen Resultat berechtigte mich zu der Erwartung, dass ich bei Verkürzung der Zwischenzeit auch für grosse Intensitäten nicht auf höhere Anfangswerthe von p, als für kleine Intensitäten geführt würde, also auf höchstens 2,5 Dan. Diese Erwartung wurde durch die Versuche vollauf bestätigt.

d. Verkleinerung der Zwischenzeit bei grossen Intensitäten. — Auch für grössere Intensitäten des polarisirenden Stromes habe ich eine erhebliche Anzahl von Messungen mit kürzeren Zwischenzeiten angestellt, als bei den Versuchen der Tabelle V, für welche zum Theil ebenfalls die Stromstärke grösser war, als bei den Tabellen VI—VIII. Es würde keinen Zweck haben, die Zahlen alle eingehend mitzutheilen. Bei Intensitäten von etwa 0,01 Ampère fand im wesentlichen ganz dasselbe Verhalten in Bezug auf den Abfall der Polarisation statt, wie es für Intensitäten von etwa 0,001 Ampère die eingehend mitgetheilten Versuche ergaben. Im Anfange nach Beginn der Electrolyse in frischer Säure nahm die Schnelligkeit des Abfalls von p nicht mit

derselben Regelmässigkeit ab, wie sie z. B. Tabelle VI und VIII A zeigten; dies ist wohl dadurch zu erklären, dass die lebhafte Gasentwickelung die mit dem betreffenden Ion gesättigten Schichten um die Electrode im Anfang nicht so regelmässig fortschreitend zur Entwickelung gelangen liess; es wurde aber nach kürzerer Zeit, als bei den schwachen Intensitäten, der Zustand erreicht, dass der Abfall der Polarisation weiterhin nicht mehr langsamer wurde, dass also eine gesättige Schicht von beträchtlicher Dicke die Electroden umgab. Dabei war dann die Schnelligkeit des Abfalles bei Intensitäten von ungefähr 0,01 Ampère etwa dieselbe wie bei den kleineren Intensitäten von 0,001 Ampère; die für p gefundenen Werthe aber waren durchweg bei derselben Zwischenzeit etwas kleiner, als für die kleineren Intensitäten, sodass auch die Werthe der Polarisation während der Electrolyse, auf welche sich aus den Versuchen bei verkleinerter Zwischenzeit schliessen lässt, sich kleiner, zu etwa 2,4 Daniell ergaben.

Eine Versuchsreihe, welche derartige Verhältnisse darbietet, ist z. B. die Reihe A der Tabelle IX. Die Länge der feinen Drahtelectroden war 33 mm; die Batterie 3 Grove, der Electrolyt 40procentige, vorher unbenutzte Schwefelsäure, die Zelle wie immer in Eis; in die Galvanometerleitung 41000 S.-E. eingeschaltet. Die Zwischenzeiten waren (für die Reihe A) $a = 0{,}00199$ $b = 0{,}00104$ Secunden.

Tabelle IX.

Bezeichn. der Versuchsreihe	Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	E Daniell	p Daniell	Interpol. f. p aus d. beiden benachbarten Werthen	Differenz $p_b - p_a$	Intens. des polarisirenden Stromes Amp.	Widerstand der Zelle
	$2^h\ 20^m$	a	5,05	2,25				
	3 10	b	5,00	2,26	2,21	0,05	0,0809	40,1 S.-E.
A	3 57	a	4,99	2,18	2,26	0,08	0,0789	41,9 „
	4 43	b	5,02	2,26	2,18	0,08	0,0787	41,6 „
	5 31	a	4,89	2,18				
	50^m	a	9,88	2,34			0,388	23,1 S.-E.
	1^h 42	b	9,92	2,45	2,33	+0,12	0,356	24,9 „
B	2 28	a	9,83	2,32	2,29	−0,03	0,352	25,4 „
	3 13	b	9,68	2,13	2,32	−0,19	0,339	26,5 „
	3 59	a	9,61	2,32	2,18	−0,14	0,327	26,5 „
	5 4	b	9,50	2,23			0,319	27,1 „

Aus der Differenz (in der Reihe A) von 0,08 Daniell für p bei den beiden Zwischenzeiten kann man bei Annahme eines der Zeit proportionalen Abfalles auf einen Anfangswerth der Polarisation von etwa 2,35 Dan. schliessen.

Schreitet man durch Vergrösserung der electromotorischen Kraft der Batterie zu noch stärkeren Intensitäten fort, so wird der Abfall der Polarisation ganz entschieden langsamer, als bei den kleineren Intensitäten; der Abfall ist überhaupt mit Sicherheit nur zu constatiren für Messungen bei ziemlich grossen Zwischenzeiten (0,003 Secunden und mehr); bei kleineren Zwischenzeiten ist ein Abfall der Polarisation gar nicht mehr zu erkennen; er ist jedenfalls kleiner als der Beobachtungsfehler. Zu je grösseren Intensitäten und zu je kleineren Zwischenzeiten man fortschreitet, um so unsicherer wird die Bestimmung von p. Denn erstens ergibt sich p als Differenz der beiden unmittelbar aus den Messungen resultirenden Grössen E und $E - p$; je grösser also E, die electromotorische Kraft der Batterie, wird, um so unsicherer wird die Bestimmung von p, als einer relativ kleinen Differenz zweier grossen Werthe. Zweitens wird durch Verkleinerung der Zwischenzeiten der Ausschlag durch den Stromstoss vermindert, die vor dem letzteren bestehende Ablenkung ϑ_0 der Galvanometernadel wird aber nicht vermindert. ϑ_0 wird also bei Verkleinerung der Zwischenzeiten relativ immer grösser gegen den Ausschlag, und wie dadurch die Messungen unsicher werden, ist auf p. 212 gesagt. Durch diese beiden Umstände war der Vermehrung der Intensität des polarisirenden Stromes und der Verminderung der Zwischenzeit eine Grenze gesteckt. Eine der in beiden Beziehungen am weitest gehenden Versuchsreihen bei den 33 mm langen, 0,08 mm dicken Drähten war die Reihe B der Tabelle IX. Die Batterie bestand aus 6 Grove; die verdünnte Schwefelsäure hatte 53 Proc. Gehalt; die Zelle stand in Eis; in die Galvanometerleitung waren 41000 S.-E. eingeschaltet. Die Zwischenzeiten waren

$$a = 0{,}00190 \text{ Secunden},$$
$$b = 0{,}00094 \quad \text{„} \quad .$$

Die erste Messung für die kleinere Zwischenzeit (b) ergibt zwar einen grösseren Werth von p, als die beiden ersten

Messungen für die grössere Zwischenzeit (a); die zweite Messung für b aber das Umgekehrte. Im Mittel ergibt sich für p:

aus den Messungen bei der Zwischenzeit a: 2,33 Dan.

„ „ „ „ „ „ b: 2,27 „

Es würde sich infolge der Versuchsfehler für die kleinere Zwischenzeit sogar ein kleineres Mittel von p ergeben, als für die grössere Zwischenzeit. Aus diesem und aus allen anderen Versuchen bei höheren Intensitäten muss man darauf schliessen, dass die Polarisation der feinen Platindrähte vor der Unterbrechung bei grossen Intensitäten einen kleineren Werth hat, als bei kleinen Intensitäten; nicht aber umgekehrt. Dass infolge der stärkeren Erhitzung der Flüssigkeit an den Electroden dies ganz plausibel erscheinen würde, habe ich bereits auf p. 218 erwähnt.

In der Reihe B der Tab. IX war die benutzte Säure 53procentig, während ich sonst 40procentige benutzte. Der Versuch war angestellt nach dem Erscheinen der mehrfach citirten Abhandlung von Hrn. Fromme, und da dieser seine hohen Werthe der Polarisation von 4 Daniell und mehr bei 48- bis 58procentiger Säure erhielt, wollte ich einige Messungen nach meiner Methode unter möglichst ähnlichen Bedingungen anstellen. Die Oberfläche der Electroden war bei Hrn. Fromme beträchtlich kleiner, als bei mir; sie betrug bei ihm 0,8 qmm;[1]) meine 0,08 mm dicken Drähte würden bei 3,2 mm Länge dieselbe Fläche haben. Ich habe daher noch mehrere Versuchsreihen mit Drähten von solcher Länge angestellt und die Zwischenzeit wieder möglichst zu verkürzen gesucht.

Dieselben ergaben weder besonders hohe Werthe der Polarisation, noch schnellen Abfall derselben. Z. B. ergab eine Reihe, bei welcher ich wie Fromme 5 Bunsen als stromliefernde Batterie benutzte, bei welcher im übrigen alle Bedingungen so wie bei der Reihe B Tab. IX waren, folgende Mittelwerthe aus insgesammt 14 Einzelbestimmungen.

$E = 9{,}38$ Daniell.

Für eine Zwischenzeit von 0,00202 Sec. $p = 2{,}05$ Daniell,

„ „ „ „ 0,00106 „ $p = 2{,}03$ „

1) Fromme, Wied. Ann. **33.** p. 80. 1888.

Die Intensität des polarisirenden Stromes war 0,198 Amp.; der Widerstand der Zersetzungszelle ergab sich zu 44,2 S.-E. Bei der Verkleinerung der Zwischenzeit wurde also kein grösserer Werth für p gefunden. Die einzelnen Werthe von p lagen zwischen 1,85 und 2,20 Daniell.

Da Hr. Fromme Intensitäten von 0,2 bis 0,3 Amp. benutzte, habe ich noch einige Reihen für 6 und 7 Bunsen als Batterie angestellt; auch sie ergaben keine wesentlich höheren Werthe für p. Da infolge der geringeren Länge (3,2 mm) der Electroden die Intensität des polarisirenden Stromes kleiner, als bei der Reihe B der Tab. IX war, gleichzeitig aber die electromotorischen Kräfte E und $E-p$ grösser als bei derselben, war die anfängliche Ablenkung ϑ_0 der Galvanometernadel relativ kleiner gegen den Ausschlag durch den Stromstoss; ich konnte daher, ohne dass die Messungen von p allzu unsicher wurden, noch zu kleineren Werthen der Zwischenzeit heruntergehen. Das äusserste in dieser Beziehung habe ich bei der folgenden Versuchsreihe erreicht. Die Batterie bildeten 7 Bunsen, die Drähte waren nur 3,2 mm lang, im übrigen waren alle Bedingungen wie bei der Reihe B der Tab. IX.

Tabelle X.

Zwischenzeit $a = 0{,}00100$ Secunden,
$b = 0{,}00059$ „

Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	E Daniell	p Daniell	Intensität des polarisirenden Stromes	Widerstand der Zelle
—h 35m	a	11,30	2,20		
1 0	„	11,27	2,18	0,2647 Amp.	40,8 S.-E.
1 34	b	11,43	2,36	0,2636 „	41,0 „
2 27	a	11,13	2,23	0,2633 „	40,2 „
3 16	b	11,22	2,13	0,2626 „	41,2 „
4 1	a	11,24	2,35	0,2633 „	40,1 „
4 23	„	11,26	2,39		

Im Mittel ergibt sich:

für die Zwischenzeit 0,00100 Sec. $p = 2{,}27$ Daniell,
„ „ „ 0,00059 „ $p = 2{,}25$ „ ,

also sehr nahe derselbe Werth. Ein Abfall der Polarisation ist mithin gar nicht zu constatiren.

Das Resultat der Versuche, bei grösseren Intensitäten (0,01 bis 0,4 Ampère) durch Verminderung der Zwischenzeit ein Urtheil über den Abfall der Polarisation nach der Unterbrechung und über ihren Werth vor der Unterbrechung zu gewinnen, ist also: Die Werthe des gemessenen p, des Mittelwerthes der Polarisation während der Zwischenzeit, ergeben sich für die kleinsten anwendbaren Werthe der letzteren etwa zu 2,3 Dan.; aus dem Abfall der Polarisation, soweit ein solcher mit Sicherheit zu constatiren ist, wie in Reihe *A* der Tab. IX, würde für deren Werth vor der Unterbrechung sich ein nur wenig höherer Werth, höchstens etwa 2,4 Daniell ergeben.

Diese Resultate stimmen auf's Beste überein mit den Versuchen der Tabellen V und den auf p. 218 und 226 aus ihnen gezogenen Schlüssen.

e) Nebensächliche Beobachtungen. — Bei den Versuchen mit grosser Intensität machte ich einige nebensächliche Beobachtungen, über welche ich nun noch sprechen will. Nach der ersten Schliessung nahm jedesmal die Intensität des polarisirenden Stromes während etwa einer Viertelstunde beträchtlich ab. Dies könnte seine Ursache ausserhalb der Zelle, in Verminderung der electromotorischen Kraft der Batterie haben. Später nahm die Intensität dann nur noch langsam ab. Wenn nach einer einige Minuten dauernden Unterbrechung der Electrolyse, wie sie jede Messung mit sich brachte, der Strom wieder geschlossen wurde, war seine Intensität zuerst viel schwächer und stieg in einigen Minuten wieder auf denselben Werth, wie vor der Unterbrechung. Dies ist offenbar so zu erklären: die Säure war durch längeren Stromdurchgang vor der Unterbrechung trotz des umgebenden Eises erheblich erwärmt, ihr Leitungsvermögen also erhöht; während der Unterbrechung fand Abkühlung durch das die Zelle umgebende Eis statt; daher die kleinere Intensität bei erneutem Stromschluss.

Bei den Versuchen der Reihe *B* Tab. IX u. X, sowie den analogen, machte während der Electrolyse die Stromstärke stets schnelle und sehr beträchtliche Schwankungen, wie dies auch schon bei den Versuchen des ersten Theiles auf p. 71

Die Intensität des polarisirenden Stromes war 0,198 Amp.; der Widerstand der Zersetzungszelle ergab sich zu 44,2 S.-E. Bei der Verkleinerung der Zwischenzeit wurde also kein grösserer Werth für p gefunden. Die einzelnen Werthe von p lagen zwischen 1,85 und 2,20 Daniell.

Da Hr. Fromme Intensitäten von 0,2 bis 0,3 Amp. benutzte, habe ich noch einige Reihen für 6 und 7 Bunsen als Batterie angestellt; auch sie ergaben keine wesentlich höheren Werthe für p. Da infolge der geringeren Länge (3,2 mm) der Electroden die Intensität des polarisirenden Stromes kleiner, als bei der Reihe B der Tab. IX war, gleichzeitig aber die electromotorischen Kräfte E und $E-p$ grösser als bei derselben, war die anfängliche Ablenkung ϑ_0 der Galvanometernadel relativ kleiner gegen den Ausschlag durch den Stromstoss; ich konnte daher, ohne dass die Messungen von p allzu unsicher wurden, noch zu kleineren Werthen der Zwischenzeit heruntergehen. Das äusserste in dieser Beziehung habe ich bei der folgenden Versuchsreihe erreicht. Die Batterie bildeten 7 Bunsen, die Drähte waren nur 3,2 mm lang, im übrigen waren alle Bedingungen wie bei der Reihe B der Tab. IX.

Tabelle X.

Zwischenzeit $a = 0{,}00100$ Secunden,
$b = 0{,}00059$ „

Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	E	p	Intensität des polarisirenden Stromes	Widerstand der Zelle
		Daniell			
$-^h\ 35^m$	a	11,30	2,20		
1 0	„	11,27	2,18	0,2647 Amp.	40,8 S.-E.
1 34	b	11,43	2,36	0,2636 „	41,0 „
2 27	a	11,13	2,23	0,2633 „	40,2 „
3 16	b	11,22	2,13	0,2626 „	41,2 „
4 1	a	11,24	2,35	0,2633 „	40,1 „
4 23	„	11,26	2,39		

Im Mittel ergibt sich:

für die Zwischenzeit 0,00100 Sec. $p = 2{,}27$ Daniell,
„ „ „ 0,00059 „ $p = 2{,}25$ „ ,

also sehr nahe derselbe Werth. Ein Abfall der Polarisation ist mithin gar nicht zu constatiren.

Das Resultat der Versuche, bei grösseren Intensitäten (0,01 bis 0,4 Ampère) durch Verminderung der Zwischenzeit ein Urtheil über den Abfall der Polarisation nach der Unterbrechung und über ihren Werth vor der Unterbrechung zu gewinnen, ist also: Die Werthe des gemessenen p, des Mittelwerthes der Polarisation während der Zwischenzeit, ergeben sich für die kleinsten anwendbaren Werthe der letzteren etwa zu 2,3 Dan.; aus dem Abfall der Polarisation, soweit ein solcher mit Sicherheit zu constatiren ist, wie in Reihe *A* der Tab. IX, würde für deren Werth vor der Unterbrechung sich ein nur wenig höherer Werth, höchstens etwa 2,4 Daniell ergeben.

Diese Resultate stimmen auf's Beste überein mit den Versuchen der Tabellen V und den auf p. 218 und 226 aus ihnen gezogenen Schlüssen.

e) Nebensächliche Beobachtungen. — Bei den Versuchen mit grosser Intensität machte ich einige nebensächliche Beobachtungen, über welche ich nun noch sprechen will. Nach der ersten Schliessung nahm jedesmal die Intensität des polarisirenden Stromes während etwa einer Viertelstunde beträchtlich ab. Dies könnte seine Ursache ausserhalb der Zelle, in Verminderung der electromotorischen Kraft der Batterie haben. Später nahm die Intensität dann nur noch langsam ab. Wenn nach einer einige Minuten dauernden Unterbrechung der Electrolyse, wie sie jede Messung mit sich brachte, der Strom wieder geschlossen wurde, war seine Intensität zuerst viel schwächer und stieg in einigen Minuten wieder auf denselben Werth, wie vor der Unterbrechung. Dies ist offenbar so zu erklären: die Säure war durch längeren Stromdurchgang vor der Unterbrechung trotz des umgebenden Eises erheblich erwärmt, ihr Leitungsvermögen also erhöht; während der Unterbrechung fand Abkühlung durch das die Zelle umgebende Eis statt; daher die kleinere Intensität bei erneutem Stromschluss.

Bei den Versuchen der Reihe *B* Tab. IX u. X, sowie den analogen, machte während der Electrolyse die Stromstärke stets schnelle und sehr beträchtliche Schwankungen, wie dies auch schon bei den Versuchen des ersten Theiles auf p. 71

der Fall war. Bei diesen 2 Versuchsreihen und bei anderen nicht aufgeführten konnte jederzeit durch Herausnehmen und Wiedereintauchen der Electroden bei übrigens ununterbrochenen Verbindungen das dem Leidenfrost'schen analoge Phänomen an den Electroden hervorgerufen werden (s. p. 84). Einige mal auch trat in der Säure von 53 Proc. spontan an der Anode die Erscheinung auf, welche durch die Bildung einer zähen concentrirten Schicht bedingt ist (s. p. 86). Ich glaube, dass die bei grossen Intensitäten besonders starken Schwankungen in ursächlichem Zusammenhange damit stehen, dass die Bedingungen dem Eintreten des Leidenfrost'schen Phänomens günstig sind. Dem Eintreten desselben muss ein Zustand labilen Gleichgewichts vorhergehen; die grosse Intensität erzeugt eine der Siedehitze nahe Temperatur an der Electrode, und nur solange die lebhafte Gasentwickelung und dadurch bedingte Agitation der Flüssigkeit bestehen bleibt, wird die sehr heisse Schicht immer wieder zerstreut und die Bildung einer Dampfhülle um die Electrode verhindert werden. Aus diesem Zustand kann dann plötzlich durch Bildung der Dampfhülle der Uebergang in den anderen Zustand stattfinden, mit welchem die grosse Schwächung der Intensität infolge des grossen Widerstandes der Dampfhülle verbunden ist. In dem vorhergehenden labilen Zustande muss jeder geringfügige Umstand, welcher die Agitation der Flüssigkeit beeinflusst, auch den Widerstand der die Electrode umgebenden Schicht und damit die Intensität erheblich beeinflussen (was übrigens in geringerem Maasse auch bei kleineren Intensitäten der Fall sein muss).

Wie labil der Zustand vor dem Eintreten des Leidenfrost'schen Phänomens ist, zeigten die auf p. 84 erwähnten Versuche.

Bei den mitgetheilten Messungen war natürlich weder das Leidenfrost'sche Phänomen, noch die durch Bildung einer concentrirten Schicht hervorgerufene Erscheinung vorhanden, wenn beide auch zwischen den Messungen wiederholt eintraten, dann aber wieder beseitigt wurden. Ich habe aber auch einige Messungen der Polarisation angestellt, nachdem absichtlich an der Anode das Leidenfrost'sche Phänomen hervorgerufen war. Als Kathode diente ein Platinblech; als

Anode ein 3 mm langer, 0,08 mm dicker Draht, welcher vor dem Eintauchen in die Säure mit der Batterie von 8 Bunsen verbunden wurde. Die benutzte Schwefelsäure war 53procentig. Die Zersetzungszelle befand sich in einem Wasserbad. In die Galvanometerleitung waren 41000 S.-E. zugeschaltet. Die Zwischenzeit betrug 0,00106 Secunden. Es fand sich bei je 4 Messungen:

E	13,00	12,90	13.00	12,92
p	1,91	1,86	2,05	1,52

Es ergeben sich also ziemlich niedrige Werthe der Polarisation. Bei der letzten Messung war die gesammte Flüssigkeit im Anodenschenkel der U-Röhre schon sehr warm geworden. Die Intensität des polarisirenden Stromes betrug etwa 0,0208 Amp. Der Widerstand der Zelle ergab sich in angenäherter Bestimmung zu 626 S.-E.; er war also sehr gross.

4. Schluss.

Das wichtigste Ergebniss meiner Polarisationsmessungen mit dem Helmholtz'schen Pendelunterbrecher ist, dass auch bei Platindrahtelectroden von sehr kleiner Oberfläche die galvanische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure keine höheren Werthe als etwa 2,5 Daniell annimmt. Die grössten Werthe derselben fanden sich für eine Intensität von etwa 0,001 Amp. (selbstverständlich müssen kleinere Intensitäten bei kleineren electromotorischen Kräften der polarisirenden Batterie auch kleinere Werthe für die Polarisation ergeben); bei höheren Intensitäten ergaben sich kleinere Werthe der Polarisation, bei etwa 0,4 Ampère 2,4 Daniell. Die Abnahme mit steigender Intensität wird man vermuthlich der stärkeren Erwärmung der Flüssigkeit zuzuschreiben haben.

Indem das Resultat, dass die Polarisation auch bei den grössten Stromdichtigkeiten den Werth 2,5 Daniell nicht übersteigt, vorweg genommen wurde, ist bereits im ersten Theile dieser Arbeit die alsdann sich ergebende Abhängigkeit des Widerstandes der Zersetzungszelle von der Intensität in Tab. III berechnet worden, welche Abhängigkeit im zweiten Theile der Arbeit ihre Erklärung fand.

Zum Schluss komme ich auf eine Frage, welche im Zu-

erheblich vermindernden Einfluss auf Stromdichtigkeit und damit auf die Polarisation haben kann.

Statt der 41000 S.-E., welche bei der Reihe von Tab. VI in der Galvanometerleitung eingeschaltet waren, waren bei Tab. VII nur 21000 S.-E. eingeschaltet, und zwar weil infolge der Kleinheit der Zwischenzeit b bei Tab. VII der Ausschlag des Galvanometers durch den Stromstoss bei 41000 S.-E. zu klein geworden wäre. Dadurch war bei Tab. VII die Voraussetzung der Proportionalität von Intensität des Stromstosses mit electromotorischer Kraft weniger gut erfüllt, als bei Tab. VI. Eine angenäherte Berechnung des Widerstandes der Zelle aus den Intensitätsmessungen ergab, dass derselbe kleiner als 500 S.-E. war. Nun ist die Intensität des Stromstosses bei eingeschalteter Zelle kleiner als bei ausgeschalteter Zelle: erstens wegen der Gegenkraft der Polarisation, zweitens wegen des Hinzutretens des Widerstandes der Zelle. Wird die Intensitätsverminderung aus letzterem Grunde nicht in Rechnung gezogen, so muss sich p zu hoch ergeben, und zwar kann, wie ein leichter Ueberschlag ergibt, der Fehler in Tab VII etwa 0,01 Daniell betragen haben.

Bei noch weitergehender Verkürzung der Zwischenzeit, wie sie z. B. bei den Versuchen der folgenden Tabelle vorgenommen war, war es nothwendig, den in der Galvanometerleitung zugeschalteten Widerstand auf 11000 S.-E. zu verringern; infolge dessen kann dort p um etwa 0,02 Daniell zu gross berechnet sein. In jeder einzelnen der Versuchsreihen sind alle p-Werthe aber mit demselben Fehler behaftet und die Differenz der p für verschiedene Zwischenzeiten, auf die es uns hauptsächlich bei diesen Versuchen ankommt, wird von dem Fehler also nicht berührt.

Von den folgenden Versuchsreihen mit noch kürzerer Zwischenzeit ist A eine Reihe mit frischer Säure, B eine solche, bei welcher schon mehrere Stunden vorher der Strom in demselben Sinne durch die Säure geleitet war; aus den erörterten Gründen zeigt daher A Abnahme der Differenz für die beiden p-Werthe bei verschiedener Zwischenzeit, während B viel kleinere gleichbleibende Differenz ergibt. Im übrigen sind alle Verhältnisse so, wie auf p. 220 angegeben.

tromotorischen Kräfte XYZ einwirken. Für die Grössen $\partial u/\partial t$ etc. wurden die folgenden Ausdrücke hergeleitet:

$$(2) \qquad \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{dP}{d\dot{X}}\right) + \frac{d\Omega}{d\dot{X}} + \varrho\dot{Y} - \tau\dot{Z} \text{ etc.}$$

P und Ω sind quadratische Functionen von $\dot{X} = \partial X/\partial t$, $\dot{Y}$, $\dot{Z}$ mit constanten Coëfficienten, die sich im ersteren Falle durch die Dielectricitätsconstanten, im zweiten durch die Leitungsfähigkeiten des Mediums ausdrücken lassen, $\varrho\ \sigma\ \tau$ entsprechen einer dissymmetrischen Abhängigkeit der Leitungswiderstände von der Richtung, bedingen also das Hall'sche Phänomen. Sind die electrischen Bewegungen in einem bestimmten Molecülcomplex, der sich in einem polarisationsfreien Aether befindet, durch allgemeine Parameter $\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_n$ definirt, bedeutet ferner T das über die Molecülmassen ausgedehnte Volumintegral $\int d\tau\, P$, ist ebenso $H = \int \Omega\, d\tau$, sind ferner $R_1\ R_2 .. R_n$ lineare Functionen von $\dot{\varphi}_1$, $\dot{\varphi}_2 \cdots \dot{\varphi}_n$ der Eigenschaft, dass $\sum_{n=1}^{n=n} R_n \dot{\varphi}_n$) identisch null wird, so lassen sich, wie früher gezeigt wurde, die allgemeinen Bewegungsgleichungen in der Form darstellen:

$$(3) \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{dT}{d\dot{\varphi}_n}\right) - \frac{dT}{d\varphi_n} + \frac{\partial H}{\partial \dot{\varphi}_n} + \varrho R_n + \frac{dF}{d\dot{\varphi}_n} = 0 \quad n = 1,\ 2, \ldots$$

Diese Gleichungen entsprechen electrischen Eigenschwingungen mit von der Amplitude unabhängigen Perioden und Dämpfungsfactoren, wenn $X\ Y\ Z$ in der Form $X = \sum_{n=1}^{n=n}(\varphi_n f_n)$, $Y = \Sigma(\varphi_n g_n)$, $Z = \Sigma(\varphi_n h_n)$ darstellbar sind, wo $\varphi_1, \varphi_2 .. \varphi_n$ blos von t, die $f\ g\ h$ blos von $x\ y\ z$ abhängen. Die Grössen TH sind dann quadratische Functionen von $\dot{\varphi}_1\ \dot{\varphi}_2$, und $dT/d\varphi_n$ ist Null. Besteht in der Molecülmasse keine Dissymmetrie des Widerstandes, so existiren, wie leicht nachzuweisen, n Hauptperioden, die unabhängig von einander existiren können; im Gegentheile zieht die Erregung einer bestimmten Hauptschwingungsdauer electrische Bewegungen in allen n Parametern nach sich. Es hat weiter keine Schwierigkeiten, aber auch kein Interesse, die Auflösungen von (3) im allgemeinen Falle hier anzugeben.

Die Grösse F ist ein mit:

omotorischen Kräfte XYZ einwirken. Für die Grössen $u/\partial t$ etc. wurden die folgenden Ausdrücke hergeleitet:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{dP}{d\dot{X}}\right) + \frac{d\Omega}{d\dot{X}} + \varrho\dot{Y} - \tau\dot{Z} \text{ etc.}$$

und Ω sind quadratische Functionen von $\dot{X} = \partial X/\partial t$, $\dot{Z}$ mit constanten Coëfficienten, die sich im ersteren Falle rch die Dielectricitätsconstanten, im zweiten durch die itungsfähigkeiten des Mediums ausdrücken lassen, $\varrho\ \sigma\ \tau$ tsprechen einer dissymmetrischen Abhängigkeit der Leingswiderstände von der Richtung, bedingen also das Hall'he Phänomen. Sind die electrischen Bewegungen in einem stimmten Molecülcomplex, der sich in einem polarisationseien Aether befindet, durch allgemeine Parameter $\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_n$ finirt, bedeutet ferner T das über die Molecülmassen ausdehnte Volumintegral $\int d\tau\, P$, ist ebenso $H = \int \Omega\, d\tau$, sind rner $R_1\ R_2 .. R_n$ lineare Functionen von $\dot{\varphi}_1, \dot{\varphi}_2 \cdots \dot{\varphi}_n$ der igenschaft, dass $\sum_{n=1}^{n=n} R_n \dot{\varphi}_n$) identisch null wird, so lassen ich, wie früher gezeigt wurde, die allgemeinen Bewegungsleichungen in der Form darstellen:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{dT}{d\dot{\varphi}_n}\right) - \frac{dT}{d\varphi_n} + \frac{\partial H}{\partial \dot{\varphi}_n} + \varrho R_n + \frac{dF}{d\dot{\varphi}_n} = 0 \quad n = 1, 2, \ldots$$

Diese Gleichungen entsprechen electrischen Eigenschwingen mit von der Amplitude unabhängigen Perioden und pfungsfactoren, wenn $X\ Y\ Z$ in der Form $X = \sum_{n=1}^{n=n}(\varphi_n f_n)$, $\Sigma(\varphi_n g_n)$, $Z = \Sigma(\varphi_n h_n)$ darstellbar sind, wo $\varphi_1, \varphi_2 .. \varphi_n$ .. t, die $f\ g\ h$ blos von $x\ y\ z$ abhängen. Die Grössen dann quadratische Functionen von $\dot{\varphi}_1 \dot{\varphi}_2$, und Null. Besteht in der Molecülmasse keine Disrstandes, so existiren, wie leicht nachrioden, die unabhängig von einander egentheile zieht die Erregung einer ngsdauer electrische Bewegungen ch sich. Es hat weiter keine kein Interesse, die Auflösungen hier anzugeben.

$$\int d\tau \left[\left(\frac{dY}{dz} - \frac{dZ}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{dZ}{dx} - \frac{dX}{dz} \right)^2 + \left(\frac{dX}{dy} - \frac{dY}{dx} \right)^2 \right]$$

proportionaler Ausdruck, somit offenbar eine quadratische Function von $\varphi_1\ \varphi_2 \ldots \varphi_n$ mit constantem Coëfficienten. Da nun nach Maxwell für die magnetischen Kräfte $\alpha\ \beta\ \gamma$ die Relationen $\partial\alpha/\partial t = \partial Y/\partial z - \partial Z/\partial y$ bestehen, so ist F auch mit $\int d\tau\,(\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2 + \dot{\gamma}^2)$ proportionirt.

Befinden sich die Molecüle in einem polarisirbaren Aether, der von periodischen Wellen passirt wird, so ergibt sich zwischen ihm und den Molecülen eine Wechselwirkung, indem die von den Stromschwankungen im Aether herrührenden Kräfte $\xi\ \eta\ \zeta$ sich entsprechend den n Schwingungstypen der Molecüle in n allgemeine Kraftcomponenten zerlegen, wodurch in den Molecülen Schwingungen derselben Periode erzwungen werden, welche wieder auf den Aether inducirend zurückwirken. In der Gleichung (4):

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial T}{d\dot{\varphi}_n} + \frac{dH}{d\dot{\varphi}_n} + \varrho R_n = -\frac{dF}{d\varphi_n} \tag{4}$$

ist dann linkerhand für φ_n zu schreiben:

$\varphi_n + \alpha_n \xi + \beta_n \eta + \gamma_n \zeta$, wobei $\alpha_n \xi + \beta_n \eta + \gamma_n \zeta$ der Wirkung des Aethers entspricht.

Rechterhand, in $dF/d\varphi_n$, darf dies nicht geschehen.

Es ist nämlich F mit $\int(\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2 + \dot{\gamma}^2)\,d\tau$ proportional, wobei $\dot{\alpha} = \partial Y/\partial z - dZ/dy$ besteht; ferner genügen die Kräfte, welche vom Aether allein herrühren, in den Molecülen Gleichungen der Form $0 = \Delta X - dS/dx$ etc.; daraus folgt, dass sie als Derivationen eines Potentials dargestellt werden können, und insofern zum Werthe des $\dot{\alpha}$ nichts beitragen.

Ueberhaupt folgt aus diesen Betrachtungen, dass, wenn in einem Raume mehrere Körper befindlich sind, in welchen electrische Bewegungen vor sich gehen, die Energieform F entsprechend der Anzahl der Körper durch eine Summe dargestellt werden kann, wobei für jeden Summanden blos jene Kräfte massgebend sind, die von seinen eigenen Stromschwankungen herrühren. Kurz, es existirt im Ausdrucke für F kein Glied, das von der Coexistenz seiner Theile herrühren

würde, da, wie leicht zu sehen, F nur der Selbstinduction der Körpertheile entspricht.

Aus demselben Grunde gelten für den intramolecularen Aether Gleichungen der Form:

$$(5)\quad \begin{cases} K_1\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} + \Sigma A_n \frac{\partial^2\varphi_n}{\partial t^2}\right) = \Delta\xi - \frac{\partial\sigma}{\partial x}; \quad \sigma = \frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{\partial\zeta}{\partial z} \\ K_2\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} + \Sigma B_n \frac{\partial^2\varphi_n}{\partial t^2}\right) = \Delta\eta - \frac{\partial\sigma}{\partial y} \\ K_3\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} + \Sigma C_n \frac{\partial^2\varphi_n}{\partial t^2}\right) = \Delta\zeta - \frac{d\sigma}{\partial z}. \end{cases}$$

$\Sigma A_n \varphi_n$ etc. entsprechen der Rückwirkung der Molecüle auf den Aether; die Ausdrücke links in (5) sind mit du/dt, dv/dt, dw/dt proportionirt, bieten also ein Maass der totalen dielectrischen Verschiebung im Aether.

Die durch das Zusammenschwingen von Molecülen und Aether bedingten Bewegungen sind natürlich sehr complicirter Natur; und dürfte schon die genaue Ausarbeitung des Problems für ein im Aether gelegenes Molecül Schwierigkeiten bereiten. Die richtige Lösung wird selbstverständlich dem Energieprincip genügen, welches besagt, dass die Abnahme der Energien in Joule'scher Wärme zu suchen ist.

Naturgemäss müssen wir uns deshalb mit Lösungen begnügen, welche einem mittleren Zustande entsprechen, selbst auf die Gefahr hin, dass das Energieprincip nicht ganz genau erfüllt wird. Die erste sich hier darbietende Annahme ist die, für die von Molecül zu Molecül variablen $\xi\ \eta\ \zeta$ Mittelwerthe einzuführen, die in einem gegen die Wellenlänge kleinen Volumenelement als constant anzusehen sind, somit auch $A_n\ B_n\ C_n\ \alpha_n\ \beta_n\ \gamma_n$ constant zu setzen. Die sich hier aufzwingende Substitution eines mittleren homogenen Mediums an Stelle des wirklichen unhomogenen hat in sich mancherlei Willkürliches, und wir sind vor der Hand nicht im Stande, zwischen mehreren Annahmen, von denen jede nur genähert richtig ist, die richtige Wahl zu treffen. Die Unterschiede zwischen einigen solchen Differentialgleichungengruppen, die ich gebildet habe, und von denen sogleich noch eine angeführt werden soll, äussern sich in geringfügigen Aenderungen der Dispersionsformeln, auf das Problem der

Doppelbrechung und Reflexion bleiben sie ohne Einfluss. Zu einer solchen Gleichungengruppe kommen wir folgendermassen.

Wir denken uns ein vollkommen durchsichtiges homogenes mittleres Medium, dessen optische Zustände an einer Raumstelle durch die Grössen $\xi\ \eta\ \zeta\ \varphi_1\ \varphi_2 \ldots \varphi_n$ eindeutig bestimmt sind. Diese Grössen, kurz $\psi_1 \ldots \psi_n$ genannt, sollen unabhängig sein. Dieser Bedingung genügen die von den Stromschwankungen im Aether und den Molecülen herrührenden Kräfte; kann man doch jedem Punkte des Mediums eine willkürliche Strombeschleunigung ertheilen.

Die Energieform $2T$ sei per Volumeneinheit durch eine quadratische Form von $\dot{\xi}\ \dot{\eta}\ \dot{\zeta}\ \dot{\varphi}_1 \ldots \dot{\varphi}_n$ darstellbar, es sei also:

$$2T = \iiint dx\,dy\,dz\,(K_1\dot{\xi}^2 + K_2\dot{\eta}^2 + K_3\dot{\zeta}^2 + 2\dot{\xi}\Sigma\alpha_n\dot{\varphi}_n + 2\dot{\eta}\Sigma\beta_n\dot{\varphi}_n + 2\dot{\zeta}\Sigma\gamma_n\varphi_n + \Psi),$$

wobei Ψ eine quadratische Function von $\dot{\varphi}_1 \ldots \dot{\varphi}_n$ allein sein soll.

Aehnlich bestehe $2F$ aus zwei Theilen, $2\Phi + 2\Sigma$, wobei Φ das Volumenintegral einer quadratischen Function von $\varphi_1\ \varphi_2\ \varphi_n$, 2Σ dagegen durch $\iiint dx\,dy\,dz\,(\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2 + \dot{\gamma}^2)$ ausgedrückt sein soll. Aus der für diesen Fall modificirten Formel (3) folgt ohne weiteres:

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial T}{\partial \dot{\psi}_n} + \frac{dF}{d\psi_n} = 0 \quad \text{und}$$

$$\int (\delta F - \delta T)\,dt + \int_{t_1}^{t_2} \delta\psi_n \frac{dI}{d\psi_n} = 0. \tag{6}$$

Nun ist, wie (l. c. p. 682) gezeigt wurde:

$$\delta\Sigma = -\iiint dx\,dy\,dz\left(\overline{\Delta X - \frac{\partial S}{\partial x}}\delta X + \ldots\right).$$

Dies gibt, in (6) eingeführt, und statt $\psi_1\ \psi_2 \ldots$ folgeweise $\xi,\ \eta,\ \zeta,\ \varphi_1 \ldots \varphi_n$ geschrieben:

$$\begin{cases} K_1\ddot{\xi} + \Sigma\alpha_n\ddot{\varphi}_n = \Delta\xi - \dfrac{\partial\sigma}{\partial x}, \quad K_2\ddot{\eta} + \Sigma\beta_n\ddot{\varphi}_n = \Delta\eta - \dfrac{\partial\sigma}{\partial y}, \\ K_3\ddot{\zeta} + \Sigma\gamma_n\ddot{\varphi}_n = \Delta\zeta - \dfrac{\partial\sigma}{\partial z}. \end{cases} \tag{7}$$

$$(8)\quad \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial \Psi(\dot{\varphi}_n)}{\partial \dot{\varphi}_n} + (\alpha_n \ddot{\xi} + \beta_n \ddot{\eta} + \gamma_n \ddot{\zeta}) + \frac{d\Phi(\varphi_n)}{d\varphi_n} = 0,\ n = 1,2,3\ldots$$

Für vollkommen durchsichtige Media ist diese Gleichungenreihe mit jener identisch, die l. c. p. 694 aufgestellt wurde. Sind die Media nicht durchsichtig, so soll eine blos von $\dot{\varphi}_1 \dot{\varphi}_2 \ldots \dot{\varphi}_n$ abhängige Zerstreuungsfunction existiren, die den Verlust an optischer Energie in der Zeiteinheit ausdrückt; dann hat man in (8) zu schreiben:

$$(9)\quad \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial \Psi}{\partial \dot{\varphi}_n} + (\alpha_n \ddot{\xi} + \beta_n \ddot{\eta} + \gamma_n \ddot{\zeta}) + \frac{d\Phi}{d\varphi_n} + \frac{dK}{d\dot{\varphi}_n} + \varrho R_n = 0,$$

$\sum_{n=1}^{n=n} (R_n \dot{\varphi}_n)$ soll identisch Null sein.

Ersichtlich sind diese Gleichungen (7) (9), obschon an der Hand usueller Anschauungen über Electricität abgeleitet, von weit allgemeinerer Gültigkeit, insofern man sich dieselben unabhängig von diesen Anschauungen bestehend denken kann.

Wir setzen nun behufs Integration von (7), (9) oder von (4) und (5), wobei, wie schon bemerkt, in (4) linker Hand statt $\varphi_n \ldots \varphi_n + \alpha_n \xi + \beta_n \eta + \gamma_n \zeta$ zu schreiben ist:

$$\xi = \alpha e^H;\quad \eta = \beta e^H;\quad \zeta = \gamma e^H;\quad \varphi_n = \Phi_n e^H;$$
$$H = \nu t + \nu \delta (lx + my + nz).$$

Dabei ist $\nu = 2\pi\sqrt{-1}/\tau$, δ, l, m, n sollen complex sein.

Aus (4) oder (9) folgt dann $\Phi_n = \Omega_n(\alpha_n \alpha + \beta_n \beta + \gamma_n \gamma)$; Ω_n ist eine Function von ν und den physikalischen Constanten, die in (4) und (9) vorkommen. Ist das Medium vollkommen durchsichtig, so kommt in Ω_n nur ν^2 vor, es ist also Ω_n reell. Ist es zudem noch circulär doppeltbrechend, so ist $\Omega_n = \Omega_n' + \varrho\nu\,\Omega_n''$, wobei Ω_n' und Ω_n'' reell sind. Führt man den Werth von φ_n in (7) oder (9) ein, so folgt:

$$K_1(\alpha + \Sigma A_n \Omega_n (\alpha_n \alpha + \beta_n \beta + \gamma_n \gamma))$$
$$= \delta^2(l^2 + m^2 + n^2)\alpha - \delta^2 l(l\alpha + m\beta + n\gamma).$$

Ebenso lauten die anderen zwei Gleichungen. Nun ist der linke Theil in der letzten Gleichung nichts weiter als die Amplitude von du/dt, ist somit von der Amplitude der totalen dielectrischen Verschiebungscomponente a, die als Lichtvector definirt wurde, blos um einen Zahlenfactor ver-

der Fall war. Bei diesen 2 Versuchsreihen und bei anderen nicht aufgeführten konnte jederzeit durch Herausnehmen und Wiedereintauchen der Electroden bei übrigens ununterbrochenen Verbindungen das dem Leidenfrost'schen analoge Phänomen an den Electroden hervorgerufen werden (s. p. 84). Einige mal auch trat in der Säure von 53 Proc. spontan an der Anode die Erscheinung auf, welche durch die Bildung einer zähen concentrirten Schicht bedingt ist (s. p. 86). Ich glaube, dass die bei grossen Intensitäten besonders starken Schwankungen in ursächlichem Zusammenhange damit stehen, dass die Bedingungen dem Eintreten des Leidenfrost'schen Phänomens günstig sind. Dem Eintreten desselben muss ein Zustand labilen Gleichgewichts vorhergehen; die grosse Intensität erzeugt eine der Siedehitze nahe Temperatur an der Electrode, und nur solange die lebhafte Gasentwickelung und dadurch bedingte Agitation der Flüssigkeit bestehen bleibt, wird die sehr heisse Schicht immer wieder zerstreut und die Bildung einer Dampfhülle um die Electrode verhindert werden. Aus diesem Zustand kann dann plötzlich durch Bildung der Dampfhülle der Uebergang in den anderen Zustand stattfinden, mit welchem die grosse Schwächung der Intensität infolge des grossen Widerstandes der Dampfhülle verbunden ist. In dem vorhergehenden labilen Zustande muss jeder geringfügige Umstand, welcher die Agitation der Flüssigkeit beeinflusst, auch den Widerstand der die Electrode umgebenden Schicht und damit die Intensität erheblich beeinflussen (was übrigens in geringerem Maasse auch bei kleineren Intensitäten der Fall sein muss).

Wie labil der Zustand vor dem Eintreten des Leidenfrost'schen Phänomens ist, zeigten die auf p. 84 erwähnten Versuche.

Bei den mitgetheilten Messungen war natürlich weder das Leidenfrost'sche Phänomen, noch die durch Bildung einer concentrirten Schicht hervorgerufene Erscheinung vorhanden, wenn beide auch zwischen den Messungen wiederholt eintraten, dann aber wieder beseitigt wurden. Ich habe aber auch einige Messungen der Polarisation angestellt, nachdem absichtlich an der Anode das Leidenfrost'sche Phänomen hervorgerufen war. Als Kathode diente ein Platinblech; als

Anode ein 3 mm langer, 0,08 mm dicker Draht, welcher vor dem Eintauchen in die Säure mit der Batterie von 8 Bunsen verbunden wurde. Die benutzte Schwefelsäure war 53procentig. Die Zersetzungszelle befand sich in einem Wasserbad. In die Galvanometerleitung waren 41000 S.-E. zugeschaltet. Die Zwischenzeit betrug 0,00106 Secunden. Es fand sich bei je 4 Messungen:

E	13,00	12,90	13,00	12,92
p	1,91	1,86	2,05	1,52

Es ergeben sich also ziemlich niedrige Werthe der Polarisation. Bei der letzten Messung war die gesammte Flüssigkeit im Anodenschenkel der U-Röhre schon sehr warm geworden. Die Intensität des polarisirenden Stromes betrug etwa 0,0208 Amp. Der Widerstand der Zelle ergab sich in angenäherter Bestimmung zu 626 S.-E.; er war also sehr gross.

4. Schluss.

Das wichtigste Ergebniss meiner Polarisationsmessungen mit dem Helmholtz'schen Pendelunterbrecher ist, dass auch bei Platindrahtelectroden von sehr kleiner Oberfläche die galvanische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure keine höheren Werthe als etwa 2,5 Daniell annimmt. Die grössten Werthe derselben fanden sich für eine Intensität von etwa 0,001 Amp. (selbstverständlich müssen kleinere Intensitäten bei kleineren electromotorischen Kräften der polarisirenden Batterie auch kleinere Werthe für die Polarisation ergeben); bei höheren Intensitäten ergaben sich kleinere Werthe der Polarisation, bei etwa 0,4 Ampère 2,4 Daniell. Die Abnahme mit steigender Intensität wird man vermuthlich der stärkeren Erwärmung der Flüssigkeit zuzuschreiben haben.

Indem das Resultat, dass die Polarisation auch bei den grössten Stromdichtigkeiten den Werth 2,5 Daniell nicht übersteigt, vorweg genommen wurde, ist bereits im ersten Theile dieser Arbeit die alsdann sich ergebende Abhängigkeit des Widerstandes der Zersetzungszelle von der Intensität in Tab. III berechnet worden, welche Abhängigkeit im zweiten Theile der Arbeit ihre Erklärung fand.

Zum Schluss komme ich auf eine Frage, welche im Zu-

sammenhange steht mit der galvanischen Polarisation bei grosser Stromdichtigkeit, nämlich der Frage, welchen Einfluss die Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Ueberschwefelsäure, welche eben bei grosser Stromdichtigkeit stattfindet, auf die galvanische Polarisation hat. Diese Superoxyde liefern durch spontane Zersetzung unter Wärmeentwicklung gewöhnlichen Sauerstoff; sie besitzen dem letzteren gegenüber also einen grösseren Vorrath an Energie. Man würde daher vielleicht erwarten können, dass durch ihre Bildung die galvanische Polarisation gegenüber dem Falle der gewöhnlichen Sauerstoffentwickelung vergrössert würde. Nun werden unter den Umständen, unter welchen meine Versuche angestellt sind, geringe Oberfläche der Anode, niedrige Temperatur, Schwefelsäure von 40 bis 50 Proc. Gehalt, bei den grossen Intensitäten grosse Mengen jener Superoxyde gebildet, bei den geringen Intensitäten aber fast gar nichts. Man wird daher aus den angestellten Messungen der Polarisation, welche bei allen benutzten Intensitäten nahezu denselben Werth ergaben, zu schliessen haben, dass ein erheblicher Einfluss der Bildung der Superoxyde auf die Polarisation nicht existirt. Für Wasserstoffsuperoxyd muss dies als selbstverständlich erscheinen, denn dasselbe entsteht nach meinen früheren Untersuchungen durch einen nur secundären, rein chemischen Process aus der primär gebildeten Ueberschwefelsäure.[1]) Was die letztere betrifft, so habe ich durch Messungen der electromotorischen Kraft von Elementen: Platin | Schwefelsäure | Ueberschwefelsäure | Platin nachgewiesen,[2]) dass die Polarisation der Anode allein, wenn an ihr ausschliesslich Ueberschwefelsäure durch einen reversiblen electrolytischen Process gebildet würde, etwa gleich 0,6 Dan. sein müsste, also ein Werth, der nicht höher ist, wie er auch sonst für das Minimum der Polarisation der Anode allein, bei welchem sichtbare Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffs stattfindet, erhalten worden ist.

Daraus, dass die Bildung der Ueberschwefelsäure und des Ozons einen nachweisbaren Einfluss auf die galvanische

1) F. Richarz, Wied. Ann. **31.** p. 912. 1887; Ber. d. chem. Ges. XXI, 1669. 1888.

2) F. Richarz, Ztschr. f. phys. Chem. **4.** p. 18. 1889.

Polarisation nicht ausübt, ist zu schliessen, dass derjenige primäre electrolytische Process, durch welchen die Grösse der Polarisation an erster Stelle bedingt ist, bei der Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffs ebenso wie bei der Bildung von Ozon und Ueberschwefelsäure aus verdünnter Schwefelsäure unter sonst gleichen Umständen derselbe ist. Diesen Process hat man zu erblicken in dem Uebergange der electrischen Ladungen der Ionen zu den Electroden; die Potentialdifferenz der Electroden, welche erforderlich ist, um den Ionen ihre Ladungen zu entreissen, ist bei electromotorischen Kräften, welche sichtbare „Wasserzersetzung" hervorbringen, die Polarisation.[1]) Im Falle der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure handelt es sich darum, dass dem Sauerstoff des Anion SO_4 oder HSO_4 seine negative Ladung, dem Kation H seine positive Ladung entrissen wird, und dieser Process ist es, welcher die Polarisation in erster Linie bedingt, mag nun weiterhin Ueberschwefelsäure, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd oder gewöhnlicher Sauerstoff gebildet werden.

Auf eine Consequenz soll noch hingewiesen werden. Wenn die Polarisation und damit die auf die Electrolyse verwandte Arbeit des electrischen Stromes dieselbe ist, einerlei ob gewöhnlicher Sauerstoff oder Ozon und Ueberschwefelsäure gebildet wird, muss nothwendiger Weise die secundäre Wärmeerzeugung in der Zersetzungszelle, welche den secundären Umwandlungen der Ionen entspricht, ceteris paribus bei der Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffs um so viel grösser sein, als bei der Entwicklung jener Superoxyde, wie der Wärmeentwicklung bei dem spontanen Zerfall der letzteren entspricht.

Dieser Schluss würde sich vielleicht experimentell controliren lassen.[2])

Bonn, im Juli 1888.

---

1) H. von Helmholtz, Rede zu Faraday's Gedächtniss, Vorträge und Reden II. 275.

2) Vergl. Wied. Electr. 2. p. 906. 907.

IV. *Beiträge zur electromagnetischen Lichttheorie; von Franz Koláček.*

Zweite Abhandlung.[1])

Vorliegende Arbeit zerfällt in drei Theile. Der erste befasst sich mit der Theorie der circularen Doppelbrechung unter Zugrundelegung der Anschauungen über die Lichtvorgänge, welche Verf. in einer früheren Arbeit[1]) dargelegt hat. Der zweite Theil enthält eine Anwendung der metalloptischen Formeln auf das Problem der Strahlung glühender Metallbleche, im besonderen Erörterungen über Lambert's photometrisches Gesetz, sowie über die Polarisationsverhältnisse des ausgestrahlten Lichtes. Die Resultate stehen in hinlänglicher Uebereinstimmung mit Versuchen, welche in dieser Richtung von Hrn. Möller mit glühenden Platinblechen angestellt worden sind. Im allgemeinen ergibt sich die näherungsweise Richtigkeit des Lambert'schen Gesetzes für Stoffe, welche das von ihnen ausgesendete Licht ebenso stark absorbiren, wie die Metalle.

Im dritten Theil versucht Verf. eine qualitative Erklärung der eigenthümlichen Beugungserscheinungen zu geben, welche Hr. Willy Wien[3]) an den Rändern dünner Metallschirme beobachtet hat.

1) Theorie der circularen Doppelbrechung.

Den Ausgangspnnkt meiner früheren Arbeiten in diesem Gebiete bildet das Maxwell'sche Formelnsystem:

$$4\pi \frac{\partial u}{\partial t} = \Delta X - \frac{\partial S}{\partial x} \text{ etc.,} \tag{1}$$

wobei $u\ v\ w$ die augenblicklichen totalen Stromstärken in einem Punkte des Mediums bedeuten, auf welchen die elec-

1) Koláček, Wied. Ann. **34.** p. 673. 1888. Auf diesen Aufsatz beziehen sich die späteren Citate im Texte.

2) Möller, Wied. Ann. **24.** p. 266. 1884.

3) W. Wien, Wied. Ann. **28.** p. 117. 1886.

Die Zwischenzeiten waren:

bei der Reihe A $a = 0{,}00139$ Secunden
$b = 0{,}00067$ „
bei der Reihe B $a = 0{,}00127$ „
$b = 0{,}00067$ „

Tabelle VIII.

Bezeichn. der Versuchsreihe	Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	E Daniell	p Daniell	Interpol. für p aus d. beiden benachb. Werthen	Differenz
	15^m	a	2,569	2,195		
	52	b	2,600	2,330	2,231	0,099
A	1^h 14	a	2,609	2,253	2,312	0,059
	1 35	b	2,619	2,294	2,246	0,048
	1 56	a	2,585	2,240		
	1^h 40^m	a	2,661	2,444		
	2 5	b	2,634	2,461	2,436	0,025
B	2 30	a	2,651	2,429	2,456	0,027
	2 57	b	2,661	2,451	2,426	0,025
	3 21	a	2,649	2,424		

Die Zwischenzeit noch weiter zu verkürzen, war bei den kleinen electromotorischen Kräften unmöglich, der Stromstoss hätte einen zu kleinen Ausschlag ergeben, um noch mit hinreichender Sicherheit messbar zu sein.

Was nun den Abfall der Polarisation betrifft, wie er sich aus diesen sämmtlichen Versuchen ergibt, so ist derselbe ziemlich beträchtlich; bei Sättigung der Flüssigkeitsschichten an den Electroden ergibt Tabelle VII für die Zwischenzeit 0,00139 Secunden einen um etwa 0,12 Daniell höheren Werth, als für die Zwischenzeit 0,00840 Secunden, und Tabelle VIII B gibt für die Zwischenzeit $0{,}0_3 67$ Secunden einen um 0,026 Daniell höheren Werth als für die Zwischenzeit 0,00127 Secunden. Aus der letzten Versuchsreihe würde sich unter der Annahme eines der Zeit proportionalen Abfalles der Polarisation als deren Werth für die Zwischenzeit 0, d. h. vor der Unterbrechung, berechnen lassen: $p = 2{,}479$ Daniell. Aus dem auf voriger S. angegebenen Grunde ist dieser Werth um etwa 0,02 Daniell zu gross; andererseits aber kann auch die Voraussetzung eines der Zeit proportionalen Abfalles nicht vollkommen erfüllt sein, sondern der Abfall in der Zeit bis zu $0{,}0_3 67$ Secunden, der kleinsten bei diesen Versuchen benutzten Zwischenzeit, schneller gewesen sein, als später. Man wird daher anzu-

$$\int d\tau \left[\left(\frac{dY}{dz} - \frac{dZ}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{dZ}{dx} - \frac{dX}{dz} \right)^2 + \left(\frac{dX}{dy} - \frac{dY}{dx} \right)^2 \right]$$

proportionaler Ausdruck, somit offenbar eine quadratische Function von $\varphi_1\ \varphi_2 \ldots \varphi_n$ mit constantem Coëfficienten. Da nun nach Maxwell für die magnetischen Kräfte $\alpha\ \beta\ \gamma$ die Relationen $\partial\alpha/\partial t = \partial Y/\partial z - \partial Z/\partial y$ bestehen, so ist F auch mit $\int d\tau\,(\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2 + \dot{\gamma}^2)$ proportionirt.

Befinden sich die Molecüle in einem polarisirbaren Aether, der von periodischen Wellen passirt wird, so ergibt sich zwischen ihm und den Molecülen eine Wechselwirkung, indem die von den Stromschwankungen im Aether herrührenden Kräfte $\xi\ \eta\ \zeta$ sich entsprechend den n Schwingungstypen der Molecüle in n allgemeine Kraftcomponenten zerlegen, wodurch in den Molecülen Schwingungen derselben Periode erzwungen werden, welche wieder auf den Aether inducirend zurückwirken. In der Gleichung (4):

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial T}{d\dot{\varphi}_n} + \frac{dH}{d\dot{\varphi}_n} + \varrho R_n = -\frac{dF}{d\varphi_n} \tag{4}$$

ist dann linkerhand für φ_n zu schreiben:

$\varphi_n + \alpha_n \xi + \beta_n \eta + \gamma_n \zeta$, wobei $\alpha_n \xi + \beta_n \eta + \gamma_n \zeta$ der Wirkung des Aethers entspricht.

Rechterhand, in $dF/d\varphi_n$, darf dies nicht geschehen.

Es ist nämlich F mit $\int(\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2 + \dot{\gamma}^2)\,d\tau$ proportional, wobei $\dot{\alpha} = \partial Y/\partial z - dZ/dy$ besteht; ferner genügen die Kräfte, welche vom Aether allein herrühren, in den Molecülen Gleichungen der Form $0 = \Delta X - dS/dx$ etc.; daraus folgt, dass sie als Derivationen eines Potentials dargestellt werden können, und insofern zum Werthe des $\dot{\alpha}$ nichts beitragen.

Ueberhaupt folgt aus diesen Betrachtungen, dass, wenn in einem Raume mehrere Körper befindlich sind, in welchen electrische Bewegungen vor sich gehen, die Energieform F entsprechend der Anzahl der Körper durch eine Summe dargestellt werden kann, wobei für jeden Summanden blos jene Kräfte massgebend sind, die von seinen eigenen Stromschwankungen herrühren. Kurz, es existirt im Ausdrucke für F kein Glied, das von der Coexistenz seiner Theile herrühren

würde, da, wie leicht zu sehen, F nur der Selbstinduction der Körpertheile entspricht.

Aus demselben Grunde gelten für den intramolecularen Aether Gleichungen der Form:

$$(5)\quad \begin{cases} K_1\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} + \Sigma A_n \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial t^2}\right) = \Delta\xi - \frac{\partial \sigma}{\partial x}; \quad \sigma = \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \\ K_2\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} + \Sigma B_n \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial t^2}\right) = \Delta\eta - \frac{\partial \sigma}{\partial y} \\ K_3\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} + \Sigma C_n \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial t^2}\right) = \Delta\zeta - \frac{d\sigma}{\partial z}. \end{cases}$$

$\Sigma A_n \varphi_n$ etc. entsprechen der Rückwirkung der Molecüle auf den Aether; die Ausdrücke links in (5) sind mit du/dt, dv/dt, dw/dt proportionirt, bieten also ein Maass der totalen dielectrischen Verschiebung im Aether.

Die durch das Zusammenschwingen von Molecülen und Aether bedingten Bewegungen sind natürlich sehr complicirter Natur; und dürfte schon die genaue Ausarbeitung des Problems für ein im Aether gelegenes Molecül Schwierigkeiten bereiten. Die richtige Lösung wird selbstverständlich dem Energieprincip genügen, welches besagt, dass die Abnahme der Energien in Joule'scher Wärme zu suchen ist.

Naturgemäss müssen wir uns deshalb mit Lösungen begnügen, welche einem mittleren Zustande entsprechen, selbst auf die Gefahr hin, dass das Energieprincip nicht ganz genau erfüllt wird. Die erste sich hier darbietende Annahme ist die, für die von Molecül zu Molecül variablen $\xi\ \eta\ \zeta$ Mittelwerthe einzuführen, die in einem gegen die Wellenlänge kleinen Volumenelement als constant anzusehen sind, somit auch $A_n\ B_n\ C_n\ \alpha_n\ \beta_n\ \gamma_n$ constant zu setzen. Die sich hier aufzwingende Substitution eines mittleren homogenen Mediums an Stelle des wirklichen unhomogenen hat in sich mancherlei Willkürliches, und wir sind vor der Hand nicht im Stande, zwischen mehreren Annahmen, von denen jede nur genähert richtig ist, die richtige Wahl zu treffen. Die Unterschiede zwischen einigen solchen Differentialgleichungengruppen, die ich gebildet habe, und von denen sogleich noch eine angeführt werden soll, äussern sich in geringfügigen Aenderungen der Dispersionsformeln, auf das Problem der

Doppelbrechung und Reflexion bleiben sie ohne Einfluss. Zu einer solchen Gleichungengruppe kommen wir folgendermassen.

Wir denken uns ein vollkommen durchsichtiges homogenes mittleres Medium, dessen optische Zustände an einer Raumstelle durch die Grössen $\xi\ \eta\ \zeta\ \varphi_1\ \varphi_2 \ldots \varphi_n$ eindeutig bestimmt sind. Diese Grössen, kurz $\psi_1 \ldots \psi_n$ genannt, sollen unabhängig sein. Dieser Bedingung genügen die von den Stromschwankungen im Aether und den Molecülen herrührenden Kräfte; kann man doch jedem Punkte des Mediums eine willkürliche Strombeschleunigung ertheilen.

Die Energieform $2T$ sei per Volumeneinheit durch eine quadratische Form von $\dot{\xi}\ \dot{\eta}\ \dot{\zeta}\ \dot{\varphi}_1 \ldots \dot{\varphi}_n$ darstellbar, es sei also:

$$2T = \iiint dx\,dy\,dz\,(K_1\dot{\xi}^2 + K_2\dot{\eta}^2 + K_3\dot{\zeta}^2 + 2\dot{\xi}\Sigma\alpha_n\dot{\varphi}_n + 2\dot{\eta}\Sigma\beta_n\dot{\varphi}_n + 2\dot{\zeta}\Sigma\gamma_n\dot{\varphi}_n + \Psi),$$

wobei Ψ eine quadratische Function von $\dot{\varphi}_1 \ldots \dot{\varphi}_n$ allein sein soll.

Aehnlich bestehe $2F$ aus zwei Theilen, $2\Phi + 2\Sigma$, wobei Φ das Volumenintegral einer quadratischen Function von $\varphi_1\ \varphi_2\ \varphi_n$, 2Σ dagegen durch $\iiint dx\,dy\,dz\,(\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2 + \dot{\gamma}^2)$ ausgedrückt sein soll. Aus der für diesen Fall modificirten Formel (3) folgt ohne weiteres:

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial T}{\partial \dot{\psi}_n} + \frac{dF}{d\psi_n} = 0 \quad \text{und}$$

$$\int (\delta F - \delta T)\,dt + \int_{t_1}^{t_2} \delta\psi_n \frac{dI}{d\psi_n} = 0. \tag{6}$$

Nun ist, wie (l. c. p. 682) gezeigt wurde:

$$\delta\Sigma = -\iiint dx\,dy\,dz\left(\Delta X - \frac{\partial S}{\partial x}\delta X + \ldots.\right).$$

Dies gibt, in (6) eingeführt, und statt $\psi_1\ \psi_2 \ldots$ folgeweise $\xi,\ \eta,\ \zeta,\ \varphi_1 \ldots \varphi_n$ geschrieben:

$$\left.\begin{aligned} K_1\ddot{\xi} + \Sigma\alpha_n\ddot{\varphi}_n &= \Delta\xi - \frac{\partial\sigma}{\partial x}, \quad K_2\ddot{\eta} + \Sigma\beta_n\ddot{\varphi}_n = \Delta\eta - \frac{\partial\sigma}{\partial y}, \\ K_3\ddot{\zeta} + \Sigma\gamma_n\ddot{\varphi}_n &= \Delta\zeta - \frac{\partial\sigma}{\partial z}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

$$(8)\quad \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial \Psi(\dot{\varphi}_n)}{\partial \dot{\varphi}_n} + (\alpha_n \ddot{\xi} + \beta_n \ddot{\eta} + \gamma_n \ddot{\zeta}) + \frac{d\Phi(\varphi_n)}{d\varphi_n} = 0,\ n = 1,2,3\ldots$$

Für vollkommen durchsichtige Media ist diese Gleichungenreihe mit jener identisch, die l. c. p. 694 aufgestellt wurde. Sind die Media nicht durchsichtig, so soll eine blos von $\dot{\varphi}_1 \dot{\varphi}_2 \ldots \dot{\varphi}_n$ abhängige Zerstreuungsfunction existiren, die den Verlust an optischer Energie in der Zeiteinheit ausdrückt; dann hat man in (8) zu schreiben:

$$(9)\quad \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial \Psi}{\partial \dot{\varphi}_n} + (\alpha_n \ddot{\xi} + \beta_n \ddot{\eta} + \gamma_n \ddot{\zeta}) + \frac{d\Phi}{d\varphi_n} + \frac{dK}{d\dot{\varphi}_n} + \varrho R_n = 0,$$

$\sum_{n=1}^{n=n} (R_n \dot{\varphi}_n)$ soll identisch Null sein.

Ersichtlich sind diese Gleichungen (7) (9), obschon an der Hand usueller Anschauungen über Electricität abgeleitet, von weit allgemeinerer Gültigkeit, insofern man sich dieselben unabhängig von diesen Anschauungen bestehend denken kann.

Wir setzen nun behufs Integration von (7), (9) oder von (4) und (5), wobei, wie schon bemerkt, in (4) linker Hand statt $\varphi_n \ldots \varphi_n + \alpha_n \xi + \beta_n \eta + \gamma_n \zeta$ zu schreiben ist:

$$\xi = \alpha e^H; \quad \eta = \beta e^H; \quad \zeta = \gamma e^H; \quad \varphi_n = \Phi_n e^H;$$
$$H = \nu t + \nu \delta (lx + my + nz).$$

Dabei ist $\nu = 2\pi\sqrt{-1}/\tau$, δ, l, m, n sollen complex sein.

Aus (4) oder (9) folgt dann $\Phi_n = \Omega_n(\alpha_n \alpha + \beta_n \beta + \gamma_n \gamma)$; Ω_n ist eine Function von ν und den physikalischen Constanten, die in (4) und (9) vorkommen. Ist das Medium vollkommen durchsichtig, so kommt in Ω_n nur ν^2 vor, es ist also Ω_n reell. Ist es zudem noch circulär doppeltbrechend, so ist $\Omega_n = \Omega_n' + \varrho \nu \Omega_n''$, wobei Ω_n' und Ω_n'' reell sind. Führt man den Werth von φ_n in (7) oder (9) ein, so folgt:

$$K_1(\alpha + \Sigma A_n \Omega_n (\alpha_n \alpha + \beta_n \beta + \gamma_n \gamma))$$
$$= \delta^2 (l^2 + m^2 + n^2)\alpha - \delta^2 l (l\alpha + m\beta + n\gamma).$$

Ebenso lauten die anderen zwei Gleichungen. Nun ist der linke Theil in der letzten Gleichung nichts weiter als die Amplitude von du/dt, ist somit von der Amplitude der totalen dielectrischen Verschiebungscomponente a, die als Lichtvector definirt wurde, blos um einen Zahlenfactor ver-

schieden, somit gilt bei passender Wahl der Einheiten, in welchen $a\,b\,c$ gemessen werden:

$$(9_a)\qquad \begin{aligned} K_1[\alpha + \Sigma A_n \Omega_n(\alpha_n\alpha + \beta_n\beta + \gamma_n\gamma)] &= a,\\ K_2[\beta + \Sigma B_n \Omega_n(\alpha_n\alpha + \beta_n\beta + \gamma_n\gamma)] &= b,\\ K_3[\gamma + \Sigma C_n \Omega_n(\alpha_n\alpha + \beta_n\beta + \gamma_n\gamma)] &= c. \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen folgt durch Auflösung nach $\alpha\beta\gamma$ zufolge eines l. c. p. 677 angeführten algebraischen Satzes:

$$\alpha = \frac{df}{da} + rb - cq;\quad \beta = \frac{df}{db} + pc - ar;\quad \gamma = \frac{df}{dc} + qa - bp.$$

$p\,q\,r$ sind von ν abhängige Constanten, die mit der Dissymmetrieconstante ϱ proportionirt sind; denn verschwindet diese, so gilt, wie l. c. p. 695 nachgewiesen wurde, einfach:

$$\alpha = \frac{df}{da};\quad \beta = \frac{df}{db};\quad \gamma = \frac{df}{dc};$$

f ist eine quadratische Function von $a\,b\,c$ mit constanten Coëfficienten, die im allgemeinen complex sind, jedoch von $\delta\,l\,m\,n$ nicht abhängen. Die Grundgleichungen für circuläre doppeltbrechende und absorbirende Medien lauten demnach:

$$(10)\qquad \begin{cases} \dfrac{a}{\delta^2} = (l^2 + m^2 + n^2)\left(\dfrac{df}{da} + r.b - cq\right) - lN,\\ \dfrac{b}{\delta^2} = (l^2 + m^2 + n^2)\left(\dfrac{df}{db} + pc - ar\right) - mN,\\ \dfrac{c}{\delta^2} = (l^2 + m^2 + n^2)\left(\dfrac{df}{dc} + qa - bp\right) - nN,\\ N = l\dfrac{df}{da} + m\dfrac{df}{db} + n\dfrac{df}{dc}\\ + l(rb - cq) + m(pc - ar) + n(qa - br). \end{cases}$$

Aus (10) folgt, dass wenn gewisse Werthe von $a\,b\,c\,l\,m\,n$ genügen, auch die negativen Werthe genügen werden, wofern die Dissymetrieconstanten $p\,q\,r$ thatsächlich Constanten des Mediums sind, die an eine ausserhalb des Mediums gelegene Richtung nicht gebunden sind, wie dies der Fall wäre, wenn ein Körper durch magnetische Kräfte circular doppeltbrechend würde. Daraus folgt, dass in den natürlich circular doppeltbrechenden Krystallen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die Form der Bahnellipsen und der Umlaufssinn mit Bezug auf die Fortpflanzungsrichtung als Axe ungeändert bleibt, wenn der Strahl sich in entgegengesetzter Richtung fortpflanzt.

Von den Gleichungen (10) machen wir nun für den Fall Gebrauch, als das Medium vollkommen durchsichtig ist. Wir setzen δ, l, m, n reell, dann ist „$-\delta$“ die inverse Fortpflanzungsgeschwindigkeit, l, m, n die Richtungscosinuse der Wellennormale. Die Gleichungen (10) sind bezogen auf die drei uns unbekannten Dielectricitätshauptaxen des intramolecularen Aethers. Es seien nun $l'm'n'$, $l''m''n''$, $l'''m'''n'''$ die Richtungscosinuse von drei neuen Coordinatenaxen. Multiplicirt man (10) folgeweise mit $l'm'n'$, $l''m''n''$, $l'''m'''n'''$ und addirt, so ergeben sich, die Lichtamplituden im neuen Coordinatensystem mit denselben Buchstaben bezeichnet, genau dieselben Formeln wie in (10), nur ist statt pqr zu schreiben $p'q'r'$, wobei:

$$p' = p(m''n''' - n''m''') + q(n''l''' - l''n''') + r(l''n''' - m''l'''),$$
$$q' = p(m'''n' - m'n''') + q(l'n''' - n'l''') + r(m'l''' - l'm'''),$$
$$r' = p(m'n'' - n'm'') + q(n'l'' - l'n') + r(l'm'' - m'l'').$$

Die $p'q'r'$ sind daher positiv oder negativ zu nehmende Projectionen der ursprünglichen pqr auf die drei neuen Coordinatenaxen.

Bei natürlicher Circularpolarisation kann man stets die drei Coordinatenaxen zugleich mit ihren negativen Verlängerungen vertauschen und daher bewirken, dass der Winkel zwischen den zwei z-Axen ein scharfer ist. Unter dieser Restriction sind dann unter den neuen $p'q'r'$ die positiven Projectionen zu verstehen. Daraus geht hervor, dass die Gleichungen (10) für jede Richtung der Axen ihre Form beibehalten, und ferner, dass es eine von der Farbe abhängige Richtung gibt, die mit pqr proportionale Richtungscosinuse besitzt, und welche die merkwürdige Eigenschaft besitzt, dass senkrecht zu ihr verlaufende Wellen keine circulare Doppelbrechung erleiden, der Krystall mag ein- oder zweiaxig sein. Wir nennen sie Axe der circularen Doppelbrechung. Wir legen in dieselbe die Z-Axe, setzen also $p=0$, $q=0$, $r=R$. Wir haben dann statt (10):

$$\frac{a}{\delta^2} = \frac{df}{da} - lN + bR; \quad \frac{b}{\delta^2} = \frac{df}{db} - mN - aR; \quad \frac{c}{\delta^2} = \frac{df}{dc} - Nn.$$

Für $n=0$ und wegen $la + mb = 0$ folgt thatsächlich:

$$\frac{a}{\delta^2} = \frac{\partial f}{\partial a} m^2 - \frac{\partial f}{\partial b} lm; \quad \frac{b}{\delta^2} = \frac{\partial f}{\partial b} l^2 - lm \frac{\partial f}{\partial a}; \quad \frac{c}{\delta^2} = \frac{\partial f}{\partial c} - Nn.$$

Kennt man diese Richtung, so sind die bei der Wahl eines neuen Coordinatensystems auftretenden $p\,q\,r$ nichts weiter als Projectionen von R, wobei, wie gesagt, bei natürlicher Circularpolarisation stumpfe Projectionswinkel vermieden werden müssen.

Es passire nun eine ebene Welle den Krystall in beliebiger Richtung. Die Wellennormale wählen wir zur z-Axe, setzen also in Gl. (10), die für jede Lage des Coordinatensystems gelten, $l=0$, $m=0$, $n=1$, die x- und y-Axe wählen wir so, dass $2f = Aa^2 + Bb^2$ wird.

Man hat so:

$$\frac{a}{\delta^2} = Aa + rb, \quad \frac{b}{\delta^2} = Bb - ra.$$

Die Grösse r ist an die Existenz des Dissymmetriecoëfficienten ϱ in den Gl. (9) oder (4) gebunden. Vermöge der Art und Weise, wie das mit ϱ multiplicirte Glied R_n in (4) oder (9) auftritt, ist zu ersehen, dass es immer mit $2\pi\sqrt{-1}/\tau$ multiplicirt vorkommen muss, während AB blos von ν^2 abhängen, also reell sind.

Wir setzen: $$r = \frac{2\pi\sqrt{-1}}{\tau} \cdot \varrho\gamma,$$

so folgt:

$$\frac{a}{b} = \frac{2\pi}{\tau}\sqrt{-1}\,\varrho\gamma\,\frac{1}{\delta^{-2} - A} \quad \text{und} \quad (\delta^{-2} - A)(\delta^{-2} - B) = \frac{4\pi^2}{\tau^2}\gamma^2\varrho^2,$$

und damit nach Zurückführung auf Reeles für die $\xi\eta$-Componente des Lichtvectors:

$$\eta = \cos\frac{2\pi}{\tau}(t + \delta z), \quad \xi = -\frac{2\pi}{\tau}\varrho\gamma\,\frac{1}{\delta^{-2} - A}\sin\frac{2\pi}{\tau}(t + \delta z).$$

Für δ sind die zwei Wurzeln der quadratischen Gleichung einzuführen. Man findet ohne Mühe die Sätze: In einer beliebigen Richtung pflanzen sich zwei elliptische Wellen mit den Geschwindigkeiten δ_1^{-1}, δ_2^{-1} fort. Ihre Bahnen sind senkrecht zu einander gelegene, ähnliche Ellipsen, die bezüglich einander im verkehrten Sinne durchlaufen werden. Nennt man die Geschwindigkeiten $v_1 v_2$, so hat man:

$$\frac{1}{v_1} = \frac{\sqrt{\frac{A+B}{2} - \sqrt{\left(\frac{A-B}{2}\right)^2 + \frac{4\pi^2}{\tau^2}\gamma^2\varrho^2}}}{\sqrt{AB - \frac{4\pi^2}{\tau^2}\gamma^2\varrho^2}},$$

$$\frac{1}{v_2} = \frac{\sqrt{\frac{A+B}{2} - \sqrt{\left(\frac{A-B}{2}\right)^2 + \frac{4\pi^2}{\tau^2}\gamma^2\varrho^2}}}{\sqrt{AB - \frac{4\pi^2}{\tau^2}\gamma^2\varrho^2}}.$$

A und B sind, wie man leicht findet, die inversen Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes, das bei Abwesenheit der Circulardoppelbrechung längs der x-, resp. y-Axe schwingen würde. Ist $\gamma\varrho$ sehr klein, ferner $A=B$, betrachtet man also die Vorgänge, wie sie etwa beim Quarz längs der Axe vor sich gehen, so gibt eine genäherte Rechnung:

$$\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} = \frac{\lambda\pi}{\tau}\cdot\gamma\varrho\cdot\frac{1}{\sqrt{A^3}}.$$

Die Drehung der Polarisationsebene ω beträgt nun per Längeneinheit $\pi/\tau(1/v_2 - 1/v_1)$; daraus folgt, weil A mit dem Quadrat des Brechungsindex proportionirt ist, die Formel:

$$\omega = \frac{N^3}{\lambda^2} f(\lambda).$$

N ist der Brechungsindex, λ die Wellenlänge im Vacuum und $f(\lambda)$ ein mit $\gamma\varrho$ proportional von λ abhängiges Glied; zur Kenntniss von $f(\lambda)$ würde man erst nach thatsächlicher Auflösung von (9_a) gelangen.

Ist das Medium isotrop, also immer $A=B$, besteht jedoch Dissymmetrie infolge einer äusseren magnetischen Kraft H, die in der z-Axe verläuft, so hat man nach den angeführten Sätzen über Projection der Dissymmetriecoëfficienten $p\ q\ r$ bezüglich einer Richtung, die mit der magnetischen Kraft den Winkel ϑ bildet, für die Drehung der Polarisationsebene die Formel:

$$\omega = H\cdot\frac{f(\lambda)N^3}{\lambda^2}\cos\vartheta.$$

ϑ ist nicht mehr an die Bedingung $\vartheta < 90$ gebunden, wie dies bei den natürlichen circularen Medien der Fall war Die natürliche Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten wird bekanntermassen als Drehung in den verschiedenartigst gelegenen Krystallmolecülen erklärt. Liegen auf dem Wege des Strahles N Molecüle, so ist die Zahl jener, deren Circularpolarisationsaxe mit dem Strahle den Winkel ϑ ein-

schliesst und die eine mit $\cos\vartheta$ proportionirte Wirkung hervorbringen:

$$\frac{N \cdot 2 \cdot 2\pi d\vartheta}{4\pi} \sin\vartheta .$$

Die Drehung ist also das Product von:

$$N \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \sin\vartheta \cos\vartheta$$

und eine physikalische Constante, somit von der Richtung unabhängig.

2. Theorie der Strahlung ebener Flächen.

Nach Untersuchungen von Arago und Desains strahlen glatte Metalloberflächen im glühenden Zustande in senkrechter Richtung natürliches, in schiefer Richtung auch polarisirtes Licht aus. Dies ist neuerdings von Hrn. Möller[1]) untersucht und bestätigt worden. Der polarisirte Antheil ist senkrecht zur Emanationsebene polarisirt und überwiegt bei grossen Emanationswinkeln weitaus den natürlich polarisirten, was auf Brechung hindeutet, da eine solche immer das senkrecht polarisirte Licht begünstigt. Es ist dies schon von anderen bemerkt worden. Es sei deshalb gestattet, die metalloptischen Formeln, die sich bei dem Reflexionsproblem so gut bewährt haben, hier in Anwendung zu bringen.

Die erste Frage ist nach der Beschaffenheit des aus dem Inneren des Metalls in die Luft dringenden Wellensystems; dasselbe soll sich ins Unbegrenzte ausbreiten und nicht in der nächsten Nähe der Metalloberfläche verlöschen, wie jene Wellensysteme, welche bei der totalen Reflexion an durchsichtigen Mitteln auftreten, und durch welche die von Fresnel und Quincke beobachteten Phänomene des Lichteindringens erklärt werden können.

Die Oberfläche des Metalls sei die xy-Ebene, auf der negativen z-Seite sei Metall, auf der positiven Luft. Wir betrachten zuvörderst die von einem Punkte einer dünnen inneren Metallschicht ausgehende Lichtbewegung und führen die nothwendigen Rechnungen bezüglich der magnetischen Ex-

1) Möller, Wied. Ann. 24. p. 266. 1884.

cursionen ξ, η, ζ aus, die in der Polarisationsebene verlaufen. Wir setzen:

$$\xi = \alpha_0 e^H, \quad \eta = \beta_0 e^H, \quad \zeta = \gamma_0 e^H, \quad l\alpha_0 + m\beta_0 + n\gamma_0 = 0,$$
$$H = \nu\left(t + \delta(lx + my + nz)\right).$$

Die im vorigen Abschnitte bezeichnete Function $f(a,b,c)$ reducirt sich für isotrope Körper auf $2f = M(a^2 + b^2 + c^2)$ und $p=q=r=0$ setzend, folgt aus (10) $M\delta^2(l^2+m^2+n^2) = 1$. Dem in Luft austretenden Wellensystem sollen doppeltgestrichelte Buchstaben entsprechen. Die Grenzbedingungen für $z = 0$ fordern $\delta l = \delta'' l''$, und da $\delta'' l''$ reell ist, auch Realität von δl. Wir setzen also:

$$\delta l = -s\cos\alpha, \quad m = 0, \quad \delta n = -s\cos\gamma + \sqrt{-1}\,.s',$$

und bekommen für senkrecht zur Einfallsebene polarisirtes Licht:

$$\eta = e^{\nu(t - sx\cos\alpha - zs\cos\gamma\sqrt{-1} + s'z)} \tag{11}$$

für parallel polarisirtes dagegen:

$$\xi = \frac{s\cos\gamma - s'\sqrt{-1}}{\sigma - \sigma'\sqrt{-1}} \cdot e^{\nu(t - sx\cos\alpha - sz\cos\gamma + \sqrt{-1}s'z)},$$
$$\zeta = -\frac{\sin\gamma \,.\, s}{\sigma - \sigma'\sqrt{-1}} \cdot e^{\nu(t - sx\cos\alpha - sz\cos\gamma + \sqrt{-1}s'z)}, \tag{12}$$

$$M^{-1} = s^2 - s'^2 - 2ss'\sqrt{\cos\gamma} = (\sigma - \sigma'\sqrt{-1})^2. \tag{13}$$

Hierdurch sind Wellen dargestellt, die längs der mit dem Einfallslothe den Winkel γ einschliessenden Wellennormale mit der Geschwindigkeit s^{-1} fortschreiten und denen als Extinctionsnormale die z-Axe zukommt. ss' sind, die Geschwindigkeit in Luft $= 1$ gesetzt, Brechungsindex und Extinctionsfactor der Wellen, deren Normalen den Winkel γ einschliessen, σ und σ' sind die für $\gamma = 0$ giltigen Hauptindices.

Die Gleichungen (12) genügen offenbar der Bedingung $l\xi + n\zeta = 0$ und haben überdies die Eigenschaft, für $\gamma = 0$ in die Formel (11) überzugehen.

Unsere Metallschicht sendet natürlich sehr verschiedenartige Wellen aus, unter ihnen auch solche von der Form (11) und (12). An der Grenzebene tritt eine Filtration derselben ein; jene von der Form (11) und (12) treten aus dem Metall aus und pflanzen sich ohne Extinctionsindex in der

Luft bis ins Unendliche fort, während alle anderen nach Passirung der Grenzebene allmählich verlöschen. Zu diesen wollen wir noch zurückkommen.

Die Lösungen (11) und (12) besitzen eine charakteristische Fortpflanzungsrichtung; es würde also nahe liegen, Wellen, deren Fortpflanzungsrichtung mit dem Einfallsloth den Winkel γ bilden, als Amplituden noch gewisse Functionen von γ anzuhängen, jene für $\gamma = 0$ der Einheit gleichgesetzt. Die weiteren Untersuchungen zeigen jedoch, dass man ohne diese Annahme auskommt; dieselbe wird auch bis zu einem gewissen Grade überflüssig. Denn im glühenden Zustande besitzen die Brechungsindices jedenfalls weit grössere Werthe, als im kalten.

Würde nämlich die von Kundt beobachtete Proportionalität zwischen dem Brechungsindex und dem Leitungswiderstande bestehen bis zu Temperaturen, wo Glühen eintritt, so würde beispielshalber der Index von Platin auf das Dreifache anwachsen. Es würden mithin zum Austritte nur Strahlen gelangen, welche eine von der normalen wenig abweichende Richtung besitzen, weil dann schon bei kleinen Incidenzwinkeln totale Reflexion eintreten muss. Das Eintreten derselben wird noch durch einen anderen Umstand begünstigt. Die den Metallen in dünnen Schichten zukommende Durchsichtigkeit muss aufhören, wenn dieselben das betreffende Licht selbst auszustrahlen beginnen. Denkt man sich nämlich, einen Schluss von Kirchhoff wiederholend, eine vollkommen spiegelnde Röhre einerseits durch einen glühenden „schwarzen Körper", andererseits durch einen vollkommenen Spiegel geschlossen und inmitten derselben unsere dünne Metallschicht, die für die von ihr ausgesendeten Strahlen durchsichtig bliebe, und alles auf gleicher Temperatur, so müsste die Temperatur derselben zu Gunsten des schwarzen Körpers sinken, was dem Carnot'schen Princip widerspricht. Die mit steigender Temperatur gesteigerte Undurchsichtigkeit des Metalls bewirkt aber laut Formel (13) eine intensivere Steigerung der Brechungsindices mit wachsendem Winkel zwischen der Wellen- und Extinctionsnormale, sodass schliesslich bei nicht zu grossen Einfallswinkeln totale Reflexion eintreten muss.

Wir wollen also unter der Annahme, dass die Amplituden der von einem Punkte der Metallschicht ausgesendeten Wellen dieselben bleiben, jene des gebrochenen Lichtes bestimmen.

Die Wellennormale des reflectirten Lichtes schliesst mit der positiven z-Axe den Winkel $180-\gamma$ ein, ihre Extinctionsnormale ist die negative z-Axe, es gilt also für diesen Strahl:

$$\delta l = \delta' l', \quad \delta' n' = -\delta n.$$

Ist β_0 die Amplitude des einfallenden, β_0' jene des reflectirten Strahles, β_0'' die des gebrochenen, so gilt (l. c. p. 710) für Schwingungen senkrecht zur Einfallsebene:

$$\beta_0 + \beta_0' = \beta_0'', \quad M\delta n\beta_0 + M\delta' n'\beta_0' = M''\delta'' n''\beta_0''.$$

Daraus: $\beta_0''/\beta_0 = 2M\delta n/(M\delta n + M''\delta'' n'')$.

Führt man hier die Werthe ein:

$$\delta n = -s\cos\gamma + s'\sqrt{-1}, \quad \delta'' n'' = -\cos\gamma'',$$
$$M^{-1} = (\sigma - \sigma'\sqrt{-1})^2, \quad M'' = 1$$

(da die Lichtgeschwindigkeit in Luft = Eins angenommen wurde), so folgt:

$$\frac{\beta_0''}{\beta_0} = \frac{2(s\cos\gamma - s'\sqrt{-1})}{(s\cos\gamma - s'\sqrt{-1}) + \cos\gamma''(\sigma - \sigma'\sqrt{-1})^2}.$$

Das Quadrat des Modulus gibt das Amplitudenquadrat A_s^2 des unter dem Winkel γ'' in Luft eintretenden senkrecht polarisirten Strahles, jene im einfallenden Strahle an der Grenzebene $= 1$ gesetzt, also:

$$(14) \qquad A_s^2 = \frac{4(s^2\cos^2\gamma + s'^2)}{(s\cos\gamma + \cos\gamma''(\sigma^2 - \sigma'^2))^2 + [s' + 2\sigma\sigma'\cos\gamma'']^2},$$

für den parallel polarisirten Strahl gelten (l. c. p. 710) die Bedingungen:

$$\xi + \xi' = \xi'', \quad \zeta + \zeta' = \zeta''.$$

Wir setzen, die Exponentielle unterdrückend:

$$\xi = -Rn\delta, \quad \xi' = -R'n'\delta', \quad \xi'' = -R''n''\delta'',$$
$$\zeta = Rl\delta, \quad \zeta' = R'l'\delta', \quad \zeta'' = R''l''\delta''.$$

Die Continuitätsbedingung $l\xi + n\zeta = 0$ ist hierdurch erfüllt. Weil nun $l\delta = l'\delta' = l''\delta''$ und $n'\delta' = -n\delta$ besteht, so hat man $n\delta(R - R') = R''n''\delta''$ und $R + R' = R''$ und daraus:

$$R'' = \frac{2R(s\cos\gamma - s'\sqrt{-1}}{\cos\gamma'' + (s\cos\gamma - s'\sqrt{-1})}.$$

Durch Substitution des $\xi\zeta$ in (12) findet sich $R=1/(\sigma-\sigma'\sqrt{-1})$ und damit die Bewegung in der Luft:

$$\xi''=\frac{R''}{(\sigma-\sigma'\sqrt{-1})}e^H\cos\gamma'',\quad \zeta''=-\frac{e^H.R''}{(\sigma-\sigma'\sqrt{-1})}\sin\gamma'',$$

und damit für das Amplitudenquadrat des unter dem Winkel γ'' in Luft austretenden Strahles, jenes im einfallenden in der Grenzebene $= 1$ gesetzt:

$$A_p^2=\frac{4(s^2\cos^2\gamma+s'^2)}{(s\cos\gamma+\cos\gamma'')^2+s'^2}\cdot\frac{1}{\sigma^2+\sigma'^2}.$$

Zu einem gegebenen Werthe des Emanationswinkels γ'' in Luft findet sich laut (13) $s^2-s'^2=\sigma^2-\sigma'^2$, $ss'\cos\gamma=\sigma\sigma'$, wegen $l\delta=l''\delta''$ noch $\sin\gamma''=s.\sin\gamma$, ferner:

$$2s^2=\sin\gamma''^2+\sigma^2-\sigma'^2+\sqrt{\Theta},\quad 2s^2\cos^2\gamma=\sigma^2-\sigma'^2-\sin^2\gamma''+\sqrt{\Theta},$$
$$s^2\cos^2\gamma+s'^2=\sqrt{\Theta},\quad \theta=(\sigma^2-\sigma'^2-\sin\gamma''^2)^2+4\sigma^2\sigma'^2.$$

Die in (11) und (12) angeführten Wellen tragen selbstverständlich, wie alle von den Molecülen ausgehenden Bewegungen, mehr den Charakter elementarer Beugungswellen an sich; die austretenden näherungsweise ebenen Wellen werden in grösseren Entfernungen von der Oberfläche sich in Kugelwellen verwandeln; insofern finden wir uns vor ein Beugungsproblem gestellt, wenn wir die von der ganzen Oberfläche einem um r_0 entfernten Punkte zugestrahlte Bewegung zu bestimmen haben. Denn es ist wohl selbstverständlich, wird aber nicht immer mit Nachdruck betont, dass von einem Ausstrahlungsvermögen in einer bestimmten Richtung an sich nicht die Rede sein kann, da ja sonst die Gesammtstrahlung ∞ werden müsste. Die einem bestimmten Punkte $x'y'z'$ zugestrahlte Bewegung soll deshalb unter Zuhülfenahme des Kirchhoff'schen Beugungsprincips berechnet werden. Kirchhoff[1]) findet, wenn eine Function $\varphi(t,x,y,z)$ der Gleichung $d^2\varphi/dt^2=a^2\Delta\varphi$ genügt, dass sich der Werth dieser Function in einem bestimmten Punkte bestimmen lässt, wenn an der Oberfläche eines Raumes, in dem dieser Punkt enthalten ist, und in dem keine anderen Erregungspunkte vorhanden sind, der Werth des φ und $d\varphi/dt$, sowie jene von $f(t)=\partial\varphi/\partial n$ gegeben ist, die Normale ins Innere des Raumes positiv gerechnet.

1) Kirchhoff, Wied. Ann. 18. p. 663. 1883.

Und zwar ist:

$$15)\quad 4\pi\varphi_0(t) = \int ds \left\{ \frac{d\frac{1}{r_0}}{dn}\varphi\left(t-\frac{r_0}{a}\right) - \frac{1}{a}\cdot\frac{1}{r_0}\frac{\partial r_0}{\partial n}\frac{\partial\varphi\left(t-\frac{r_0}{a}\right)}{\partial t} - \frac{1}{r_0}f\left(t-\frac{r_0}{a}\right)\right\}.$$

Hierin bedeutet a die Lichtgeschwindigkeit.

Unser Punkt liege nun so weit von dem strahlenden Metallbleche, dass die Richtungen von den Punkten des letzteren zu unserem Punkte nahezu parallel sind. Unter $\varphi(t)$ verstehen wir die magnetische Excursion senkrecht zur Emanationsebene. In aller nächster Nähe der $z=0$-Ebene ist die in der Richtung zu unserem Punkte austretende Bewegung nahezu durch eine ebene Welle:

$$\varphi(t) = \eta = A_s \sin\frac{2\pi}{\tau}\left(t - \frac{x\sin\gamma'' + z\cos\gamma''}{a}\right)$$

darstellbar. Es ist also:

$$\frac{\partial}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial z} \quad \text{gesetzt} \quad f(t) = \frac{\partial\varphi}{\partial n} = -\frac{\cos\gamma''}{a}\frac{\partial\varphi}{\partial t},$$

ferner ist $\partial r_0/\partial n = -\cos\gamma''$. Von den drei Termen in dem Integral ist der erste gegen die anderen zwei von der Ordnung λ/r_0 unendlich klein, wenn λ die Wellenlänge bedeutet, sohin ist in unserem Punkte die η-Excursion gegeben durch:

$$4\pi\eta_i = \frac{4\pi A_s}{\lambda}\iint\frac{dx\,dy\cos\gamma''}{r_0}\cos\frac{2\pi}{\tau}\left(t-\frac{r_0}{a}\right).$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass zwischen den an verschiedenen Punkten der Metalloberfläche austretenden Bewegungen bezüglich der Phase kein Unterschied vorliegt, indem sachgemäss nur ebene Elementarwellen vorliegen, nicht aber solche von endlicher Ausdehnung.

Da die von entfernter liegenden Punkten der Fläche ausgesandten Lichtstrahlen nicht interferenzfähig sind, so ist die Integration zuvörderst auf Flächenelemente auszudehnen, die gegen eine Wellenlänge sehr klein sind, und die von diesen gelieferten Intensitäten sind zu summiren.

Es ist mithin die Lichtstärke des senkrecht zur Emanationsebene schwingenden Lichtes in der Emanationsrichtung γ''

$$\text{mit}\quad J_s = \frac{A_s^2}{\lambda^2}\frac{\cos\gamma''^2}{r_0'^2}\quad \text{proportional.}$$

Dies ist die Lichtstärke, die von der Schicht herrührt, welche in der Tiefe z unterhalb der Metalloberfläche gelegen ist; sagen wir genauer von einer daselbst gelegenen Schicht, welche die Dicke Eins besitzt. Die Lichtmenge, die von der Schicht dz herstammt, ist also $J_s . dz$ gleich. Wir haben nun die Rechnungen so geführt, als hätte das die Grenzebene treffende einfallende Licht die Amplitude Eins. Sagen wir nun, dass die Amplitude des einfallenden Lichtes an seiner Entstehungstelle den Werth Eins hat, so hat sie im Augenblicke, wo sie die Grenzebene erreicht, den Werth $e^{-s'2\pi z/\tau}$. Somit ist die von allen Schichten von $z = 0 - -\infty$ ausgesendete Lichtmenge durch:

$$\int_s^\infty J_s . dz . e^{-zs'\frac{2\pi z}{\tau}} \text{ oder durch } \frac{\tau}{2.2\pi s} J_s \text{ gegeben.}$$

Bis auf einen von der Entfernung und der Wellenlänge abhängigen Factor ist die Intensität unter dem Emanationswinkel γ'' gegeben durch $J_s = A_s^2 \cos\gamma''^2/s'$. Genau ähnlich ist der Ausdruck für parallel polarisirtes Licht $J_p = A_p^2 \cos\gamma''^2/s'$ Die Gesammtstrahlung ist $J = (A_s^2 + A_p^2)\cos\gamma''^2/s'$, das Verhältniss des polarisirten Antheiles zum gesammten Lichte ist $(J_s - J_p)/(J_s + J_p) = (A_s^2 - A_p^2)/(A_s^2 + A_p^2)$.

Mit diesen Formeln habe ich unter Zugrundelegung des Brechungsindex $\sigma = 1{,}65$ (Kundt) und $\sigma' = 3$ (von Voigt[1]) aus Quincke's Messungen berechnet) für violettes Licht und Platin den Ausdruck $(J_s - J_p)/(J_s + J_p)$ und die Grösse $J/\cos\gamma''$ berechnet. Die angehängte Tabelle enthält nebenbei noch die Werthe von $(J_s - J_p)/(J_s + J_p)$, welche Hr. Möller[2]) an glühendem Platin gefunden hat. Diese Werthe sind zu klein, wie er selbst bemerkt, weil das ausgestrahlte Licht nach dem Durchgange durch die matte Glastafel des Wild'schen Photometers eine theilweise Depolarisirung erfahren hat. Das Lambert'sche Gesetz selbst ist von Hrn. Möller bis zu Emanationswinkeln von 80° bestätigt worden; auch unsere Grösse $J/\cos\gamma''$ ist nahezu constant, somit das Lambert'sche Gesetz theoretisch als nahezu gültig nachgewiesen, selbst

1) Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 142. 1884.
2) Möller, Wied. Ann. **24.** p. 266. 1884.

unter Zugrundelegung der hierfür, wie sich später zeigen wird, ungünstigen Constanten des kalten Platins.

γ''	0^0	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0
$4J : \cos\gamma''$ (theor.)	0,1665	0,1663	0,1678	0,1657	0,1607	0,1444
$(J_s - J_p) : (J_s + J_p)$ (theor.) für $\sigma = 1{,}65$, $\sigma' = 3$	—	0,176	0,29	0,424	0,574	0,75
Theoret. Grenzwerth desselben für grosse σ und σ'	—	0,26	0,41	0,60	0,76	0,94
Beobachtet von Möller	—	0,13	0,29	0,33	0,71	0,74

Warum gibt nun die ziffernmässige Berechnung von $J/\cos\gamma''$ immer denselben Werth, und wann gilt das Lambert'sche Gesetz genau? Denken wir uns so grosse σ und σ', oder so kleine γ'', dass für den obigen Ausdruck $\Theta = (\sigma^2 + \sigma'^2)^2 - 2\sin\gamma''^2(\sigma^2 - \sigma'^2) + \sin\gamma''^4$ kurz $(\sigma^2+\sigma'^2)^2$ geschrieben werden darf. Unter Zugrundelegung der Constanten des kalten Platins wie oben begeht man einen grössten Fehler von 10 Proc. bei $\gamma'' = 90^0$; unter Zugrundelegung dreimal so grosser Werthe des σ, σ' die dem glühenden Zustande entsprechen dürften, beträgt der grösste Fehler etwa 1 Proc. bei $\gamma'' = 90^0$, und ist für kleinere Emanationswinkel noch kleiner. Mit Zulassung derselben Fehlergrenze lässt sich statt $s\cos\gamma \ldots \sigma$, für $s' \ldots \sigma'$ schreiben. Setzen wir also ein stark brechendes und stark absorbirendes Metall voraus, dann ist:

$$J = \frac{4}{\sigma}\cos\gamma''^2\left[\frac{1}{(\sigma^2+\sigma'^2)\cos\gamma''^2 + 2\cos\gamma''.\sigma + 1} + \frac{1}{\sigma^2+\sigma'^2+2\sigma\cos\gamma''+\cos\gamma''^2}\right].$$

Setzen wir $\cos\gamma''$ gleich x, nennen $J/\cos\gamma''$ kurz $f(x)$. Dann hat, wie ein Blick auf die letzte Gleichung lehrt, $f(x)$ die Eigenschaft $f(x) = f(1/x)$, sodass, wenn wir diese Grösse ζ heissen, $x = \varphi(\zeta)$ und $1/x = \varphi(\zeta)$, also $[\varphi(\zeta)]^2 = 1$ für jedes ζ bestehen muss, was aber $\zeta = f(x) = J/\cos\gamma'' = \text{const.}$ fordert. Das Lambert'sche Gesetz gilt also strenge für sehr grosse Indices, sehr genähert für die wirklichen strahlenden Körper.

Für den Grenzfall σ und σ' ∞ folgt unabhängig vom Stoffe:

$$(J_s - J_p) / (J_s + J_p) = (1 - \cos^2\gamma'')(1 + \cos^2\gamma'').$$

Dem entspricht die vierte Horizontalspalte der Tabelle. Diesen Grenzfall ausgeschlossen, dürften genaue photometrische Messungen des ausgestrahlten Lichtes an der Hand der entwickelten Theorie zu Aufschlüssen über die beiden Hauptindices führen.

Wir wenden uns noch in Kürze zu jenen Wellen, welche den Vorgang der totalen Reflexion begleiten, und dabei noch in Luft eindringen können. Vermöge der Relation $M'' = (\delta'' l'')^2 + (\delta'' n'')^2$, wobei die Constante M'' der Luft $= 1$ ist, wenn man hier selbst die Lichtgeschwindigkeit gleich Eins setzt, folgt $\delta'' l'' = \delta l = -s \sin\gamma$ und $\delta'' n'' = 1 - s^2 \sin^2\gamma$. Es existiren deshalb in Luft Wellen der Form:

$$e^{\nu (t - s \sin\gamma\, x)} \qquad e^{-\frac{2\pi}{\tau} z \sqrt{s^2 \sin^2\gamma - 1}}.$$

Es sind dies Bewegungen, die längs der Grenzebene laufen und deren Amplitude mit ihrer Entfernung von der Grenzebene nach einer Exponentiellen abnimmt. Zu ähnlichen Resultaten führt die Annahme von inneren Wellen, bei denen die Extinctionsnormale nicht in die z-Axe fällt. Wellen dieser Art treten bei totaler Reflexion beispielsweise aus Glas in Luft thatsächlich auf, wie Fresnel und Quincke beobachteten. Sollte denselben sonst keine Rolle in der Erscheinungenwelt zukommen?

Hr. Bartoli hat einen Kreisprocess ausgedacht — denselben bespricht Hr. Boltzmann in diesen Annalen[1]) —, der uns vor die Alternative stellt, entweder das Carnot'sche Princip zu leugnen, oder anzunehmen, dass strahlende Energie auf Flächen einen Druck ausübt. Halten wir dies mit der charakteristischen Eigenschaft der letztbesprochenen Wellen zusammen, welche in sehr rascher Abnahme der Amplituden mit der Entfernung von der strahlenden Fläche besteht, so werden wir zu dem Schlusse geführt, dass strahlende Oberflächen infolge dieses Processes zurückzuweichen bestrebt sind, wie ein Reactionsrad. Nicht der Druck der

1) Boltzmann, Wied. Ann. 22. p. 31. 1884.

auffallenden Lichtwellen, sondern der Druck der ausgestrahlten Licht- oder Wärmewellen obiger Kategorie scheint den Radiometerflügel zu treiben. Der Extinctionsindex in Luft kann bei gewissen inneren Einfallswinkeln γ recht gross werden, sodass die Wellen sich nur millimeterweit, ja nur einige Wellenlängen weit in die Luft ausbreiten. Feine Stäubchen erfahren dann von letzteren eine Abstossung; hierdurch dürften sich die von Tyndall beobachteten staubfreien Räume in nächster Nähe von glühenden Platindrähten erklären; nur diese Wellen, nicht aber die gewöhnlichen ins Unendliche laufenden Licht- und Wärmewellen besitzen das hierzu nöthige Gefälle der Energie. Möglicherweise dürften Wellen dieser Art zu den Kathodenstrahlen in einiger Beziehung stehen.

3. Die Beugungsversuche von Hrn. Willy Wien.[1])

Derselbe entwirft auf dem scharfen Rande eines Metallschirmes ein Sonnenbildchen und findet im geometrischen Schatten Beugungserscheinungen mit folgenden Eigenschaften:

1) Das gebeugte Licht erfährt eine Polarisation in dem Sinne, dass das parallel dem Metallrande polarisirte umsomehr überwiegt, je grösser der Beugungswinkel ist. 2) Das parallel polarisirte Licht ist gefärbt und zeigt jene Farben, welche vom Metall am stärksten absorbirt werden. 3) Ist es gegenüber dem senkrecht polarisirten Antheile verzögert.

Qualitativ lassen sich diese Erscheinungen auf theoretischem Wege erklären, wenn man annimmt, dass von dem Sonnenbildchen aus in unendlich vielen Richtungen elementare Beugungswellen in die äusserste scharfe Keilfläche des Metalles eindringen; beim Austritt durch die zweite Fläche entsteht neuerdings Beugung. Denn vermöge seiner Undurchsichtigkeit verhält sich der äusserst dünne Rand des Metallschirmes wie eine sehr enge Oeffnung und kann deshalb von regulärer Brechung und Bildung ebener Wellen von endlicher Dimension keine Rede sein. Gebeugte Wellen besitzen, wenn sie Grenzebenen zu passiren haben, nach jenen Richtungen Maxima der Intensität, nach welchen

1) W. Wien, Wied. Ann. **28.** p. 117. 1886.

hin reguläre Brechung oder Reflexion stattfinden würde. Eine solche Welle trete unter dem Winkel γ'' in das Metall ein, das einfachheitshalber von parallelen Ebenen begrenzt sein soll. Bei Anwendung der metalloptischen Formeln findet man für das Verhältniss der (complexen) Amplituden der wieder unter dem Winkel γ'' ausfahrerenden Beugungswellen den Ausdruck:

$$\frac{A_s}{A_p} = \left[\frac{s\cos\gamma - s'\sqrt{-1} + \cos\gamma''}{\dfrac{s\cos\gamma - s'\sqrt{-1}}{\sigma - \sigma'\sqrt{-1}} + \cos\gamma''\,(\sigma - \sigma'\sqrt{-1})}\right]^2,$$

oder angenähert, wenn für $s\cos\gamma \ldots \sigma$ für $s' \ldots \sigma'$ geschrieben wird:

$$\frac{A_s}{A_p} = \left[\frac{\sigma - \sigma'\sqrt{-1} + \cos\gamma''}{1 + \cos\gamma''\,(\sigma - \sigma'\sqrt{-1})}\right]^2;$$

daraus ergibt sich das Verhältniss zwischen dem senkrecht zur Einfallsebene polarisirtem Lichte und dem parallel polarisirten in der Form:

$$\frac{J_s}{J_p} = \left[\frac{(\sigma + \cos\gamma'')^2 + \sigma'^2}{(1 + \cos\gamma''\,\sigma)^2 + \cos\gamma''\,\sigma'^2}\right]^2.$$

Nun wird man ohne weiteres zugeben, dass man in den Wien'schen Versuchen dieselben Resultate erzielt hätte, wenn statt eines leuchtenden Sonnenbildchens eine leuchtende Linie parallel zum Rande verwendet worden wäre. Dann wird die Erscheinung unabhängig von der Länge des Randes verlaufen, und der Rand zur Einfallsebene senkrecht stehen. Deshalb ist die Intensität des parallel zum Rande polarisirten Theiles dividirt durch jene des senkrechten gegeben durch $[(\sigma + \cos\gamma'')^2 + \sigma'^2]^2 : [(1 + \cos\gamma''\sigma)^2 + \cos\gamma''\,\sigma'^2]^2$.

Diese Formel lehrt, dass für den Emanationswinkel $\gamma'' = 0$ das Verhältniss zwar Eins ist, aber mit wachsendem γ'' stark wächst. Für $\gamma'' = 90$ beträgt es $(\sigma^2 + \sigma'^2)^2$. Setzt man für Platin $\sigma = 1{,}65$ (Kundt) (für roth und violett), statt $\sigma' \ldots .$ 4,3 für roth, $\sigma' = 3$ für violett[1]), so steigt rothes Licht auf das 450fache, blaues auf das 137fache. Noch günstigere Resultate bekommt man, wenn man auch die Brechungsexponenten von Voigt[1]) nimmt (roth 2,05, Violett 1,55). Damit ergeben sich unmittelbar die oben angeführten Sätze 1, 2.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **23**, p. 142. 1884.

Mit Hülfe der complexen Amplituden ergibt sich, falls ϑ_p die Verzögerung des parallel der Schneide polarisirten, ϑ_s jene des senkrechten Antheils bedeutet:

$$\vartheta_p - \vartheta_s = \frac{\tau}{\pi}(\varepsilon - \eta); \quad \operatorname{tg}\varepsilon = \frac{\sigma'}{\sigma + \cos\gamma''}, \quad \operatorname{tg}\eta = \frac{\sigma' \cos\gamma''}{1 + \cos\gamma'' \sigma}.$$

Nun ist, wie eine leichte algebraische Rechnung lehrt, $\varepsilon > \eta$, und damit folgt $\vartheta_p > \vartheta_s$ und Satz 3. Natürlich liegt es nahe, nachdem Hr. Wien auch Messungen mittheilt, die Formeln an der Hand derselben zu prüfen. Dies hat aber zu ziemlich grossen Differenzen geführt. So z. B. beträgt für den Beugungswinkel von 30, resp. 60 Graden (Stahl) der Gehalt des gesammten Lichtes an polarisirtem nach Hrn. Wien 71, resp. 95 Proc., während unter der Annahme, dass für seinen Beugungswinkel unser Emanationswinkel γ'' zu setzen sei, unsere Formel 31, resp. 72 Proc. ergeben. Ebenso bleibt auch die berechnete Phasenverzögerung hinter der gemessenen zurück. Dies dürfte jedoch seinen guten Grund haben. Die scharfen Metallränder sind jedenfalls keilförmig[1]), es werden sohin auch unter kleinen Beugungswinkeln in die Axe des Beobachtungsinstrumentes Strahlen hineingelangen, die weit grösseren Emanationswinkeln entsprechen, als angenommen wurde, möglicherweise kommt auch Ablenkung der Strahlen ins Spiel, während wir planparallele Platten voraussetzten.

Brünn, den 14. Nov. 1889.

1) Unter dem Mikroskop zeigen Spitzen feiner Nähnadeln ziemlich grosse Keilwinkel.

V. *Die Curven gleicher Lichtstärke in den Axenbildern doppelbrechender Krystalle;* von *E. Lommel.*

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Cl. der bayr. Acad. der Wiss. 1889. Bd. 19. Heft III; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In einer älteren Abhandlung[1]) habe ich die Curven gleicher Lichtstärke (man kann sie „Isophoten" nennen), welche in den Interferenzbildern doppelbrechender Krystallplatten im convergenten polarisirten Lichte auftreten, wie ich glaube zuerst[2]), zur Sprache gebracht.

Die Lichtstärke J^2 in einem Punkte des Bildes ist ausgedrückt durch die Gleichung:

$$J^2 = A^2\left(\cos^2(\varphi - \psi) - \sin 2(\alpha - \varphi)\sin 2(\alpha - \psi)\sin^2\pi\vartheta\right),$$

wenn A die Amplitude des einfallenden Lichtes, φ und ψ die Winkel der Schwingungsrichtungen des Polarisators und Analysators, α den Winkel der im betrachteten Punkte stattfindenden Schwingung mit einer festen Richtung des Gesichtsfeldes, und ϑ den daselbst stattfindenden Gangunterschied, in Wellenlängen ausgedrückt, bedeuten.

Die Gestalt der Erscheinung ist in jedem Falle bedingt durch zwei Systeme krummer Linien, die Curven gleichen Gangunterschiedes (Isochromaten) und die Curven gleicher Schwingungsrichtung (Isogyren), deren resp. Gleichungen sind:

$$\vartheta = \text{const. und } \alpha = \text{const.}$$

Im Falle einer senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittenen zweiaxigen Krystallplatte von kleinem Axenwinkel hat man:

$$\vartheta = \frac{dq}{\lambda} r_1 r_2,$$

wenn d die Dicke der Platte, λ die Wellenlänge, q eine von den optischen Constanten des Krystalles abhängige Grösse,

1) Lommel, Pogg. Ann **120.** p. 69. 1863.

2) Viel später erst werden diese Curven wieder erwähnt von W. D. Niven, Quarterly Journ. of Mathem. **13.** p. 174. 1874.

r_1 und r_2 die von den beiden Axenpunkten oder Polen nach dem betrachteten Bildpunkt gezogenen Strahlen bezeichnen.

Ist ϱ ein für eine und dieselbe Curve constanter Parameter, welcher jedoch von Curve zu Curve sich ändert, so ist:

$$r_1 r_2 = \varrho^2$$

die Gleichung der Isochromaten, des bekannten Systems homöpolarer Lemniscaten.

Die Isogyren sind eine Schaar gleichseitiger Hyperbeln (α = const.), welche sämmtlich durch die Pole A und A^1 hindurchgehen und die Lemniscaten rechtwinkling durchschneiden. Die beiden zu einander senkrechten Schwingungen, welche längs einer Hyperbel stattfinden, erfolgen parallel zu deren Asymptoten, welche durch den Mittelpunkt O des Lemniscatensystems hindurchgehen. Jede Hyperbel bildet im Pole mit der Richtung OA (von welcher aus die Winkel a, φ, ψ gezählt werden) einen Winkel (2α), der doppelt so gross ist als der Winkel (α) ihrer Schwingungsrichtung mit derselben Geraden OA.

Jeder Punkt des Gesichtsfeldes ist Schnittpunkt einer Lemniscate ϱ mit einem Aste einer Hyperbel α; ϱ und α können daher als „lemniscatische Coordinaten“[1]) dieses Punktes angesehen werden. Lässt man die beiden Pole im Mittelpunkte O zusammenfallen, so verwandeln sich die Lemniscaten in um O concentrische Kreise, die Hyperbeln in ihre Asymptoten, d. h. in je zwei zu einander senkrechte durch O gehende Gerade, und ϱ, α sind jetzt beziehungsweise Radius vector und Polarwinkel eines gewöhnlichen Polarcoordinatensystems.

Versteht man nun in dem Intensitätsausdruck:

$$J^2 = A^2\left(\cos^2(\varphi-\psi) - \sin 2(\alpha-\varphi)\sin 2(\alpha-\psi)\sin^2\frac{\pi}{a^2}\varrho^2\right)$$

(wo a^2 statt der stets positiven Constanten λ/dq gesetzt ist) unter ϱ und α lemniscatische Coordinaten, so nimmt die Untersuchung dieses Ausdrucks für zweiaxige Krystalle genau denselben Weg wie für einaxige Krystalle, wo ϱ und α gewöhnliche Polarcoordinaten bedeuten.

Unter Anwendung lemniscatischer Coordinaten wurden

1) Lommel, Schlömilch's Zeitschr. f. Math. u. Phys. 12. p. 45. 1867.

in der Eingangs erwähnten Abhandlung hinsichtlich des Axenbildes zweiaxiger (und somit auch einaxiger) Krystalle unter anderen folgende Resultate gewonnen.

Die Gleichung der Curven gleicher Lichtstärke (Isophoten) ist:

$$-\sin 2(\alpha-\varphi)\sin 2(\alpha-\psi)\sin^2\frac{\pi}{a^2}\varrho^2 = k.$$

Zu ihnen gehören vor allem (für $k = o$) die Lemniscaten $\varrho^2 = na^2$ („Hauptlemniscaten") und die beiden Hyperbeln $\alpha = \varphi$ und $\alpha = \psi$ („Haupthyperbeln"), auf welchen die nämliche Lichtstärke $A^2\cos^2(\varphi-\psi)$ herrscht, die ohne die Krystallplatte das ganze Gesichtsfeld gleichmässig erfüllend wahrgenommen würde. In ihren Durchkreuzungspunkten, also in jedem Pole, bilden die beiden Haupthyperbeln einen Winkel $2(\varphi-\psi)$ miteinander, der doppelt so gross ist als der spitze Winkel $\varphi-\psi$ $(o \gtreqless \varphi-\psi \lesseqgtr \pi/2)$ zwischen den Schwingungsrichtungen des Polarisators und des Analysators.

Durch die Hauptlemniscaten und die beiden zu ihnen rechtwinkligen Haupthyperbeln wird das ganze Bild in rechteckige krummlinig begrenzte Felder zerschnitten. Innerhalb der Felder, welche zwischen den beiden Haupthyperbeln $(\psi < \alpha < \varphi)$ liegen, ist die Lichtstärke grösser, in den übrigen kleiner als $A^2\cos^2(\varphi-\psi)$.

Denkt man sich in jedem Punkte der Bildebene die Lichtstärke als Ordinate senkrecht errichtet, so wird durch das so erhaltene Lichtgebirge die Vertheilung der Intensität anschaulich dargestellt. Die Hauptlemniscaten und die Haupthyperbeln bilden dann ein im Niveau $A^2\cos^2(\varphi-\psi)$ verlaufendes horizontales Strassennetz, wodurch das ganze Terrain in die erwähnten Felder zerlegt wird. Ueber jedem Felde innerhalb der helleren Scheitelräume erhebt sich ein Lichtberg über das Niveau der Strassen, in jedem Felde der dunkleren Räume senkt sich ein muldenförmiges Thal unter dieses Niveau hinab.

Die Maxima und Minima der Lichtstärke (Berggipfel und Thaltiefen) liegen auf den „Maximum- und Minimum-Lemniscaten" $\varrho^2 = \frac{1}{2}(2n+1)a^2$, und zwar die Maxima $(J^2 = A^2)$ da, wo sie von der „Maximum-Hyperbel" $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi+\psi)$, die Minima $(J^2 = 0)$ dort, wo sie von der „Minimum-Hyperbel"

$\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \psi) - \frac{1}{4}\pi$ geschnitten werden. Maximum- und Minimum-Hyperbel halbiren in den Polen die Winkel zwischen den zwei Haupthyperbeln, und stehen daselbst aufeinander senkrecht.

Die Linien gleicher Lichtstärke, für welche k von Null verschieden ist, umgeben in jedem Felde als geschlossene Curven (Horizontalcurven des Gebirges) die Maximal- oder Minimalpunkte; jede derselben umschliesst nur ein Maximum oder Minimum, mit Ausnahme derjenigen, welche den Mittelpunkt O in sich schliessen, woselbst das Lichtgebirge im Allgemeinen eine sattelförmige Gestalt besitzt.[1])

In den helleren Scheitelräumen sind alle Curven gleicher Lichtstärke $J^2 = A^2\left(\cos^2(\varphi - \psi) + k\right)$ zwischen zwei Hyperbeln eingeschlossen, deren Schwingungsrichtungen (Asymptoten) von denjenigen der Maximumhyperbel, also auch von denjenigen der zwei Haupthyperbeln beiderseits um gleichviel abweichen, nämlich zwischen den Hyperbeln $\alpha = \psi + \alpha^1$, $\alpha = \varphi - \alpha^1$, wo α^1 der Gleichung $\sin^2 2\,\alpha^1 = k$ genügt. Diese beiden Hyperbeln berühren die Isophoten in den Punkten, wo sie den Maximum- und Minimum-Lemniscaten begegnen.

Im dunkleren Gebiete werden ebenso alle Isophoten von der Lichtstärke $J^2 = A^2\left(\cos^2(\varphi - \psi) - k\right)$ von den beiden Hyperbeln $\alpha = \psi - \alpha^1$, $\alpha = \varphi + \alpha^1$ berührt.

Jede Curve gleicher Lichtstärke ist zwischen zwei Lemniscaten $\varrho^2 = na^2 + \delta$ und $\varrho^2 = (n+1)a^2 - \delta$ (wo δ der Gleichung $\sin^2(\varphi - \psi)\,\sin^2(\pi/a^2)\,\delta = k$ genügt) eingeschlossen, welche hinsichtlich ihres Gangunterschiedes von den beiden Hauptlemniscaten $\left(\varrho^2 = na^2,\ \varrho^2 = (n+1)\,a^2\right)$, die das entsprechende Feld begrenzen, und demnach auch von der das Feld durchsetzenden Maximum- und Minimum-Lemniscate $\varrho^2 = \frac{1}{2}(2n+1)\,a^2$ um gleichviel abweichen. Die Berührungspunkte jener Lemniscaten mit der Isophote liegen auf der Maximum- (oder Minimum-) Hyperbel.

Jede zwischen diesen berührenden Lemniscaten liegende Lemniscate ${\varrho_1}^2 = n^2a^2 + \varepsilon\,(\varepsilon > \delta)$ schneidet die Isophote in zwei Punkten, die auf Hyperbeln liegen, deren Schwingungsrichtungen (Asymptoten) $\alpha = \psi + \beta$ und $\alpha = \varphi - \beta$ von den-

1) Man vergleiche hierzu die in der erwähnten Abhandlung beigegebene genaue Zeichnung Pogg. Ann. **120.** Taf. I. Fig. 5. 1863.

jenigen der Haupthyperbeln um gleichviel abweichen. Die beiden anderen Schnittpunkte dieser Hyperbeln mit derselben Isophote liegen auf einer zweiten Lemniscate $\varrho_2^2 = (n+1)a^2 - \varepsilon$, deren Gangunterschied von demjenigen der Maximum- und Minimum-Lemniscate um ebensoviel abweicht wie bei jener ersten Lemniscate. Die Werthe β und ε genügen der Gleichung:

$$\sin 2\beta \sin 2(\varphi - \psi - \beta) \sin^2 \frac{\pi}{a^2} \varepsilon = k.$$

Für alle auf der Hyperbel $\alpha = \psi + \beta$ liegende Punktepaare aller k-Isophoten ist hienach die Differenz der Gangunterschiede $\varrho_2^2 - \varrho_1^2 = a^2 - 2\varepsilon$ die nämliche, und unabhängig von der Ordnungszahl n der Isophote. Denselben Werth hat diese Differenz auch auf der Hyperbel $\alpha = \varphi - \beta$, welche jenseits von der Maximum-Hyperbel um gleichviel abweicht.

Da ferner $\varrho_2^2 + \varrho_1^2 = (2n+1)a^2$ unabhängig von ε, folglich auch unabhängig von k ist, so ist diese Summe für alle in demselben $n$ten Felde liegenden Isophoten constant, und nimmt nach aussen hin von Feld zu Feld um $2a^2$ zu.

Ist ϱ_m der Parameter einer Maximum- und Minimum-Lemniscate $\left(\varrho_m^2 = \frac{1}{2}(2n+1)a^3\right)$, so ist $\varrho^2{}_2 - \varrho_m^2 = \varrho_m^2 - \varrho_1^2 = \frac{1}{2}a^2 - \varepsilon = \frac{1}{2}(\varrho_2^2 - \varrho_1^2)$ ebenfalls unabhängig von der Ordnungszahl n.

Für Punktpaare derselben Hyperbel, welche auf den einander zugewendeten Theilen zweier aufeinanderfolgender Isophoten und sonach auf den Lemniscaten $\varrho'^2 = na^2 + \varepsilon$ und $\varrho^2 = na^2 - \varepsilon$, ergibt sich $\varrho'^2 - \varrho^2 = 2\varepsilon$ ebenfalls unabhängig von n. Bezeichnet $\varrho_0^2 = na^2$ die zwischenliegende Hauptlemniscate, so hat man noch $\varrho'^2 - \varrho_0^2 = \varrho_0^2 - \varrho^2 = \frac{1}{2}(\varrho'^2 - \varrho^2) = \varepsilon$ und $\frac{1}{2}(\varrho'^2 + \varrho^2) = \varrho_0^2 = na^2$. Auch diese Differenzen und Summen haben auf den beiden Hyperbeln, welche von der Maximum- (oder Minimum) Hyperbel beiderseits um gleichviel abweichen, den nämlichen Werth.

Alle diese Sätze gelten sowohl für zweiaxige als auch für einaxige Krystalle, indem für letztere unter ϱ und a statt lemniscatischer Coordinaten gewöhnliche Polarcoordinaten zu verstehen sind.

Man erkennt nun leicht, dass der Satz, welchen Herr

Glazebrook[1]) zwanzig Jahre später nur für einaxige senkrecht zur Axe geschnittene Krystallplatten bewiesen hat, nämlich:

„Alle Curven (Ovale) gleicher Intensität berühren zwei von vier geraden Linien in Punkten, welche durch die Gleichung:

$$\varrho = a\sqrt{\frac{2n+1}{2}}$$

gegeben sind",

sowie eine Anzahl der Sätze, welche hierauf Herr Spurge[2]) hinsichtlich dieser Curven ebenfalls nur für einaxige Krystalle und nur für $\varphi - \psi = o$ oder $= \frac{1}{2}\pi$ abgeleitet hat, in obigen Sätzen als besondere Fälle bereits enthalten sind.

Gelten die bisher erwähnten Sätze sowohl für zweiaxige als für einaxige Krystalle, indem im letzteren Falle nur an Stelle der Lemniscaten concentrische Kreise, an Stelle der Hyperbeln die Radien dieser Kreise treten, so ist der zweite Satz Glazebrook's: „Alle Ovale gleicher Intensität sind von gleichem Flächeninhalt" nur für die einaxigen Krystalle richtig; denn nur bei diesen wird das von zwei consecutiven Radien und einer Isophote begrenzte Flächenelement durch $\frac{1}{2}(\varrho_2^2 - \varrho_1^2)\,d\alpha$ ausgedrückt, und ist demnach für alle k-Isophoten, welches auch ihre Ordnungszahl sein mag, von gleicher Grösse.

Wir können diesem Satze noch hinzufügen, dass jedes von einer Isophote umgrenzte Flächenstück sowohl durch den Maximum- und Minimum-Kreis, als auch durch die Maximum- (oder Minimum-) Gerade halbirt wird.

Physikalisch von grösserem Interesse als diese geometrischen Sätze ist die Frage nach der Lichtmenge, welche

1) R. T. Glazebrook, Proc. Cambridge Phil. Soc. **4.** p. 299. 1883. Sowohl Hr Glazebrook als Hr. Niven bezeichnen die Curven gleicher Intensität mitunter als „isochromatic curves". Diese Bezeichnung ist nicht zutreffend. „Isochromatisch" kann man nur die Curven gleichen Gangunterschiedes nennen, welche bei Anwendung von weissem Licht in ihrer ganzen Erstreckung denselben Farbenton, nur mit verschiedener Lichtstärke und Sättigung, aufweisen, also in den vorliegenden Fällen die Lemniscaten oder Kreise. Eine Isophote dagegen, welche längs ihres Umfanges für eine bestimmte Wellenlänge überall die gleiche Lichtstärke besitzt, zeigt in ihren verschiedenen Punkten verschiedene Farben, nämlich in jedem Punkte denjenigen Farbenton, welcher der Isochromate (hier Lemniscate oder Kreislinie) angehört, die durch diesen Punkt hindurchgeht; sie ist also nicht „isochromatisch".

2) C. Spurge, Proc. Cambridge Phil. Soc. **5.** p. 74. 1884.

durch eine zwischen zwei Polarisatoren befindliche Krystallplatte oder einen begrenzten Theil derselben hindurchgeht. In einer früheren Notiz[1]) habe ich diese Frage hinsichtlich der mittleren Lichtmenge, welche durch die ganze Platte dringt, bereits behandelt, und unter anderen folgende Sätze bewiesen:

Bringt man zwischen zwei Polarisatoren, deren Polarisationsebenen parallel oder rechtwinklig gekreuzt sind, eine einaxige, senkrecht zur Axe geschnittene Krystallplatte, so ist die mittlere Erleuchtung des Gesichtsfeldes dieselbe, als wenn man bei Abwesenheit der Platte die eine Polarisationsebene um 30° drehen würde.

Bilden die Polarisationsebenen einen Winkel von 45° miteinander, so ist die mittlere Erleuchtung eben so gross, als wenn die Krystallplatte gar nicht vorhanden wäre.

Ist bei einer zweiaxigen senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittenen Krystallplatte die eine Polarisationsebene parallel oder senkrecht, die andere unter 45° geneigt zur Ebene der optischen Axen, so findet im Gesichtsfeld dieselbe mittlere Erleuchtung statt, als wenn die Krystallplatte gar nicht vorhanden wäre.

Diesen früher bewiesenen auf die mittlere Erleuchtung des ganzen Gesichtsfeldes sich beziehenden Sätzen sei nun hier betreffs der Lichtmenge, welche durch ein von einer Isophote begrenztes Flächenstück hindurchgeht, noch Folgendes hinzugefügt.

Die auf das Flächenelement $\varrho d\varrho d\alpha$ im Axenbilde eines einaxigen Krystalls treffende Lichtmenge beträgt, wenn man $A = 1$ setzt:

$$\cos^2(\varphi - \psi) \cdot \varrho d\varrho d\alpha - \sin 2(\alpha - \varphi) \sin 2(\alpha - \psi) \sin^2 \frac{\pi}{a^2} \varrho^2 \varrho d\varrho d\alpha,$$

und ergibt durch Integration nach ϱ für den zwischen den Radien α und $\alpha + d\alpha$ und den isochromatischen Kreisen ϱ_1 und ϱ_2 enthaltenen elementaren Flächenstreifen die Lichtmenge:

$$\tfrac{1}{2} \cos^2(\varphi - \psi) \cdot (\varrho_2^2 - \varrho_1^2) d\alpha - \left[\tfrac{1}{4} (\varrho_2^2 - \varrho_1^2) - \frac{a^2}{8\pi} \right.$$
$$\left. (\sin \tfrac{2\pi}{a^2} \varrho_2^2 - \sin \tfrac{2\pi}{a^2} \varrho_1^2) \right] \sin 2(\alpha - \varphi) \sin 2(\alpha - \psi) \cdot d\alpha.$$

1) Lommel, Schlöm. Zeitschr. 12. p. 514. 1867.

Ist der Flächenstreifen von einer Isophote begrenzt, d. h. ist $\varrho_2^2 = (n+1)a^2 - \varepsilon$, $\varrho_1^2 = na^2 + \varepsilon$, so ist die Lichtstärke:

$$\tfrac{1}{2}(a^2 - 2\varepsilon)\cos^2(\varphi - \psi)\,d\alpha - \left(\tfrac{1}{4}(a^2 - 2\varepsilon) + \frac{a^2}{4\pi}\sin\frac{2\pi}{a^2}\varepsilon\right)$$
$$\sin 2(\alpha - \varphi)\sin 2(\alpha - \psi)\,.\,d\alpha$$

unabhängig von der Ordnungszahl n, und somit für alle k-Isophoten die nämliche. Da, was für die einzelnen Flächenstreifen gilt, auch für die ganzen Flächen gelten muss, so gelangen wir zu dem Satz:

Alle von Curven gleicher Lichtstärke begrenzten Flächenstücke lassen gleiche Lichtmengen durch.

Ebenso lässt sich zeigen, dass auch alle Flächenstücke, welche von zwei aufeinander folgenden Isophoten und den zwei sie berührenden Geraden begrenzt werden, gleiche Lichtmengen durchlassen.

Denken wir uns die Intensitätsvertheilung wieder durch das oben erwähnte Lichtgebirge versinnlicht, so werden von diesem durch jede in einer Höhe, die kleiner ist als 1, gelegte Horizontalebene Gipfel abgeschnitten, die von Curven gleicher Lichtstärke umrandet sind, und die Lichtmenge, welche durch eine solche geschlossene Curve geht, wird dargestellt durch den Cubikinhalt des abgeschnittenen Gipfels, vermehrt um den Cubikinhalt des unter ihm bis zur Nullebene hinabreichenden geraden Cylinders. Da aber diese Cylinder für alle k-Isophoten wegen des gleichen Flächeninhalts der letzteren an Volumen gleich sind, so sind auch alle abgeschnittenen Gipfel an Rauminhalt gleich. Auch erkennt man leicht, dass jeder Gipfel durch den Cylindermantel, der sich über dem zugehörigen Maximum- und Minimumkreis $\varrho^2 = \frac{1}{2}(2n+1)a^2$ erhebt, sowie durch die Verticalebene, welche durch die Maximumgerade $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \psi)$ gelegt ist, halbirt, und sonach durch diese beiden Flächen in vier Theile von gleichem Cubikinhalt zerlegt wird. Ebenso wird auch die zwischen zwei aufeinander folgenden Isophoten und den sie berührenden Geraden sich erhebende Gebirgsmasse sowohl durch den Cylinder über dem zwischenliegenden Hauptkreis als auch durch die eben genannte Ebene in gleiche Theile getheilt.

Wenn die Polarisationsebenen einen Winkel von 45^0 miteinander bilden ($\varphi - \psi = \frac{1}{4}\pi$), so bleibt die Gleichung der Isophoten, welche jetzt wie folgt lautet:

$$-\sin 2(\alpha - \varphi)\cos 2(\alpha - \varphi)\sin^2\frac{\pi}{a^2}\varrho^2 = k,$$

ungeändert, wenn man gleichzeitig $\alpha + \frac{1}{4}\pi$ statt α und $-k$ statt k setzt. Daraus geht hervor, dass die in den hellen Scheitelräumen über das Niveau $\frac{1}{2}$ aufsteigenden Berggipfel nicht nur unter sich an Rauminhalt gleich, sondern auch mit den in den dunkeln Scheitelräumen zwischen denselben Hauptkreisen sich einsenkenden Thalmulden congruent sind, sodass diese durch jene genau ausgefüllt werden können. Die mittlere Intensität im ganzen Gesichtsfeld muss daher gleich derjenigen auf den Hauptkreisen und Hauptgeraden, nämlich $=\frac{1}{2}$ sein, welche auch bei Abwesenheit der Krystallplatte im Gesichtsfelde herrschen würde. Die gegenwärtige Betrachtung führt sonach zu demselben Satz, der früher schon auf anderem Wege gefunden war.

Für die zweiaxigen Krystalle gelten die auf den Flächeninhalt der Isophoten und den Cubikinhalt der Lichtberge bezüglichen Sätze im allgemeinen nicht, oder vielmehr sie gelten genähert erst in so grosser Entfernung von der Bildmitte, dass die Lemniscaten daselbst als mit um diese Mitte beschriebenen Kreisen zusammenfallend angesehen werden können. Nur in dem Falle, dass $\varphi = 45^0$, $\psi = 0$ ist, lässt sich ohne Schwierigkeit wie vorhin zeigen, dass an jedes Feld in einem der helleren Scheitelräume ein zwischen denselben beiden Hauptlemniscaten gelegenes ganz gleiches Feld in einem der dunkleren Scheitelräume angrenzt, und dass der über jenem sich erhebende Lichtberg congruent ist mit dem unter letzteres sich hinabsenkenden Thal. Obgleich also hier die Berge oder die Thäler über Isophoten verschiedener Ordnungszahl unter sich nicht gleich sind, so compensiren sich doch paarweise je ein Berg mit einem Nachbarthal von derselben Ordnungszahl, und es ergibt sich wie früher der Satz, dass in diesem Falle die mittlere Erleuchtung des Gesichtsfeldes die nämliche ist, als wenn die Krystallplatte gar nicht vorhanden wäre.

VI. *Beiträge zur Kenntniss der Absorption der Wärmestrahlen durch die verschiedenen Bestandtheile der Atmosphäre;*

von Knut Ångström.

(Aus Bihang till K. Svenska Vet.-Acad. Handlingar. Bd. 15. Afd. I. Nr. 9 mitgetheilt vom Hrn. Verf.) [1]

1. Einleitung.

Obschon unsere Kenntnisse von der Sonnenstrahlung durch die letzten hochwichtigen Untersuchungen von Langley grosse Fortschritte gemacht haben, so gibt es doch in diesem Gebiete noch Fragen, deren Beantwortung von der grössten Wichtigkeit ist. Wir kennen jetzt — in ihren Hauptzügen wenigstens — die spectrale Vertheilung der Sonnenenergie. Die Zeichnungen von Langley zeigen uns, wie die Intensität der Strahlung im Normalspectrum von Violett nach Roth wächst, ihr Maximum bei $\lambda = 0{,}6\,\mu$ [2]) erreicht und darnach ziemlich rasch abnimmt. In dem auf $\lambda = 3\,\mu$ folgenden Spectralbezirk, in welchem bei Anwendung unserer gewöhnlichen Wärmequellen noch beträchtliche Mengen strahlender Wärme nachweisbar sind, zeigt sich kaum eine Spur von Sonnenstrahlung. Was ist die Ursache dieser eigenthümlichen Beschaffenheit des Energiespectrums der Sonne? Wie gross ist die Strahlung ausserhalb der Atmosphäre? Wie viel davon wird schon in den oberen Schichten absorbirt? Welchen Gasen können wir die Absorption zuschreiben? Einige dieser Fragen dürften durch Beobachtung der Sonnenstrahlung allein wohl nicht vollständig beantwortet werden können. Ihre Lösung würde vielmehr eine Experimentaluntersuchung über die von den Bestandtheilen der Atmosphäre ausgeübte Absorption erfordern. Hierzu einen kleinen Beitrag zu liefern, ist der Zweck vorliegender Arbeit.

1) Eine vorläufige Notiz in französischer Sprache über diese Untersuchung s. in: Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar Nr. 4. p. 203. 1889; den vollständigen Bericht: Bihang till K. svenska Vet.-Akad.

2) Die Wellenlängen sind in 0,001 mm angegeben.

Bei Untersuchungen über die Absorption der Wärmestrahlen durch Gase und Dämpfe hat man sich dreier wesentlich verschiedener Methoden bedient. Tyndall schloss die zu untersuchenden Gase und Dämpfe in eine lange, an beiden Enden mit Steinsalzplatten verschlossene Röhre ein und stellte die Wärmequelle vor das eine, den Messapparat, d. i. die Thermosäule, vor das andere Ende der Röhre. Dieselbe Methode wurde später unter anderen von Wild angewandt. Magnus bediente sich eines relativ kurzen Absorptionsgefässes und brachte sowohl die Wärmequelle wie auch die Thermosäule innerhalb des Gefässes an. Diese Methode ist in der letzten Zeit von Lecher und Pernter wieder aufgenommen worden. Schliesslich hat Röntgen und gleichzeitig auch Tyndall Versuche gemacht, die Ausdehnung der Gase bei der Wärmeabsorption zur Bestimmung der Grösse dieser Absorption zu benutzen. Hierbei untersuchte man entweder die durch intermittirende Bestrahlung eines Gases hervorgerufenen Töne, oder bestimmte durch geeignete Mittel die Druckänderung des eingeschlossenen, der Bestrahlung ausgesetzten Gases. In beiden Fällen bediente man sich eines mit Steinsalzplatten geschlossenen Absorptionsgefässes.

Gegen alle diese Methoden können ohne Zweifel berechtigte Einwürfe gemacht werden. Man darf wohl annehmen, dass bei den Versuchen von Tyndall die Resultate durch die sogenannte „Vaporhäsion“ an den Wänden der Röhre beträchtlich beeinflusst worden sind. Tyndall benutzte nämlich innen polirte Messingröhren ohne Diaphragmen. Bei Versuchen mit Dämpfen condensirt sich ein Theil an den Wänden, deren Reflexionsvermögen dadurch geändert wird. Diese Vaporhäsion könnte auch an den inneren Flächen der Steinsalzplatten stattfinden und so das Absorptionsvermögen derselben vermehren.

Durch die zweite Methode suchte man den Einfluss der Vaporhäsion zu vermeiden. Ob dies jedoch vollständig gelungen ist, dürfte zweifelhaft sein, da man doch wohl nicht ohne weiteres annehmen darf, dass das Absorptions- und

Handlingar **15**. 1. Nr. 9. 1889. Die hier ausgeführte spectrobolometrische Untersuchung über die Absorption der Kohlensäure ist jedoch später ausgeführt.

Strahlungsvermögen der Flächen der Thermosäule und der Wärmequelle von dem umgebenden Mittel unabhängig ist.

Die dritte Methode scheint ebensowenig von den oben erwähnten Einwürfen frei zu sein. Wenn sie auch in den geschickten Händen des Hrn. Röntgen und durch die sorgfältige Discussion, welcher er seine Beobachtungen unterzogen hat, zuverlässige Resultate über das Vorhandensein einer Absorption in manchen Fällen geliefert hat, so dürfte sie doch zu quantitativen Bestimmungen dieser Absorption wenig geeignet sein.

Von diesen Methoden habe ich mich im Princip für die erste entschieden, weil ich glaubte, dass die Fehlerquellen bei dieser Methode am leichtesten eliminirt werden können, was bei früheren Versuchen nicht vollständig gelungen ist.

2. Instrumente und Methoden.

Eine vollständige Kenntniss der Absorption eines Körpers besitzt man erst dann, wenn man dieselbe für jede Wellenlänge kennt. Die durch den Körper gegangenen Strahlen müssen also durch Prismen oder Gitter zerlegt werden, um darnach durch das Spectrobolometer oder ein ähnliches Instrument analysirt zu werden.

Bei dieser Methode, die schon im allgemeinen sehr mühsam ist, hat man mit ausserordentlichen Schwierigkeiten zu kämpfen, wenn es sich um die Absorption durch Gase handelt. Hier ist nämlich die Absorption in manchen Fällen so schwach, dass man lange Röhren anwenden muss, um dieselbe überhaupt wahrnehmen zu können. Dabei wird aber auch die Gesammtstrahlung schwach und nach prismatischer Zerlegung derselben ist vielleicht der Messapparat zu wenig empfindlich, um eine Absorption sicher angeben zu können.

Ich habe daher mit einer gröberen Methode angefangen, und das Spectrobolometer erst dann benutzt, wenn die dadurch gewonnenen Resultate mich zu der Hoffnung berechtigten, dass ich auch mit einer kürzeren Röhre die Absorption würde bestimmen können.

a) Die Doppelröhre. — Zwei möglichst ähnliche Glasröhren AA_1 und BB_1 (Fig. 1) von 152 cm Länge und 4,1 cm innerem Durchmesser wurden durch zwei Holzstücke R und

R_1 in paralleler Lage fest miteinander verbunden. Diese Holzstücke und mit ihnen auch die Röhren sind um die an dem Holzbrett PP_1 gut befestigten Zapfen T und T_1 drehbar. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, nimmt, wenn man das Röhrensystem von der einen nach der anderen Seite umlegt, die Röhre B genau dieselbe Lage ein, wie früher A.

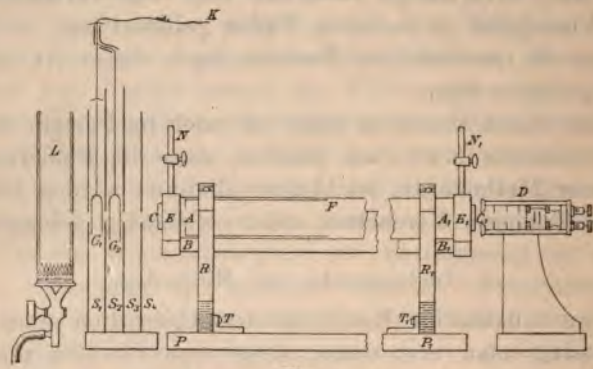


Fig. 1.

In jede Röhre können sechs Rohrstücke F (Fig. 1) von ca. 17 cm Länge eingeschoben werden. Diese sind von Messing und an dem einen Ende mit einem Diaphragma von 20 mm Oeffnung versehen. Die Ränder der Diaphragmaöffnungen sind schräg abgeschnitten, um jene reflectirende Fläche parallel der Rohraxe zu vermeiden. Die Diaphragmen ebenso wie die Innenwände der Diaphragmenröhren sind sorgfältig mit Kienruss geschwärzt. Durch die Diaphragmenröhren wird jede seitliche Reflexion vollständig vermieden. Die Enden der grossen Experimentirröhren sind mit luftdichten Fassungen E und E_1 versehen, in deren jede ein engeres, mit einem Hahn versehenes Glasrohr NN_1 eingekittet ist, um die Experimentirröhren mit den verschiedenen Gasentwickelungsapparaten und der Luftpumpe verbinden zu können. Diese Verbindung wird durch Fig. 2 und 3 veranschaulicht; die Röhren N und O sind mit einander verbunden, die Verbindung mit der Pumpe P (in der Figur ist nur das Trockengefäss angegeben) wird durch einen auswendig paraffinirten, inwendig mit Metalldrahtspirale versehenen Schlauch S bewirkt. Vor dem Ende des Experimentirrohres,

welches sich in der oberen Lage befindet, steht das Bolometer D, vor dem anderen die Wärmequelle L, eine mit Thoncylinder versehene Argand'sche Lampe. Die dem Absorptionsrohre zugewendete Seite des Thoncylinders hat eine mit einem äusserst dünnen Glimmerblättchen bedeckte Oeffnung von 10 mm Radius. Zwischen dem Thoncylinder und dem Experimentirrohr steht ein vierfacher Schirm $S_1 S_2 S_3 S_4$ von Zinkblech mit Oeffnungen von 20 mm Durchmesser in der Axenrichtung des Experimentirrohres. In den zwei ersten Abtheilungen des Schirmes befinden sich zwei kleine, durch eine Schnur K gleichzeitig bewegliche Doppelschirme $G_1 G_2$.

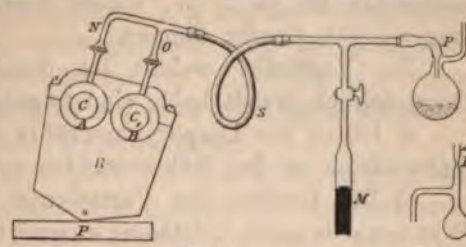


Fig. 2.

Fig. 3.

Das Bolometer ist dasselbe, welches ich bereits bei einer früheren Untersuchung benutzt habe.[1]) Die wärmeabsorbirende Fläche ist kreisförmig und hat einen Durchmesser von 16 mm. Das benutzte Galvanometer ist ein „tragbares Spiegeldifferentialgalvanometer von Kohlrausch (von Hartmann und Braun). Dasselbe hat sich als sehr zweckmässig erwiesen, nur habe ich den dem Instrument gewöhnlich mitgegebenen Magnetstahlspiegel durch die in der Fig. 4 veranschaulichte Anordnung ersetzt. Der Magnet ABC, der die Form eines Jamin'schen Lamellarmagnets hat, umgibt den Spiegel S, D ist ein an dem Magnet befestigtes Aluminiumstückchen, an welchem der einfache Coconfaden befestigt ist. Durch diese Construction bewirkt man, dass der Schwerpunkt eine niedrigere Lage bekommt, wodurch der Einfluss der Erschütterungen des Beobachtungs-

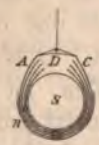


Fig. 4.

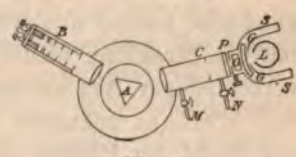


Fig. 5.

1) K. Ångström, Bihang till K. Vet.-Akad. Handl. **13**. 1. 1887.

locales auf die Beobachtungen verringert wird. Das Trägheitsmoment ist klein, das magnetische Moment aber verhältnissmässig gross.

Der Abstand zwischen dem Schirm S_4 und dem Versuchsrohre ist ca. 2 cm, sodass hier verschiedene Platten eingeschoben werden können.

Die Vortheile, welche ich durch diese Anordnungen hauptsächlich erzielt habe, sind folgende:

a) Durch die Diaphragmenröhre ist jeder Einfluss der Vaporhäsion an den Röhrenwänden vollständig vermieden.

b) Der Einfluss der Variationen in der Intensität der Wärmequelle kann vollständig eliminirt werden dadurch, dass man die Strahlung abwechselnd durch die beiden Experimentirröhren beobachtet. Die eine derselben (die Vergleichsröhre) wird immer luftleer erhalten, die andere (die Versuchsröhre) ist zur Aufnahme des Gases oder Dampfes bestimmt.

c) Die Variationen in der Empfindlichkeit des Galvanometers und des Bolometers werden gleichfalls eliminirt, weil man immer nur das Verhältniss von zwei gleich nacheinander beobachteten Ausschlägen des Galvanometers zu vergleichen hat.

d) Wegen der Schnelligkeit, mit der das Bolometer den Aenderungen der Wärmestrahlung folgt, hat man keinen schädlichen Einfluss der Erwärmung und der Strahlung von den Versuchsplatten und den Diaphragmen zu befürchten.

b) Die Wärmequelle. — Als Wärmequelle habe ich nur die vorher erwähnte, mit Thoncylinder versehene Argand'sche Lampe angewendet und durch vorgeschobene Platten die Strahlung modificirt. Diese Methode, Strahlung von verschiedener Art herzustellen, ist schon seit den Arbeiten von Melloni bekannt; man ist jedoch, wie mir scheint, in der Wahl der Platten nicht glücklich gewesen und hat überhaupt versäumt, die Eigenschaften der Platten näher zu untersuchen.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die Absorption einiger trüben Medien einer genauen Untersuchung unterworfen. Es zeigte sich dabei, dass diese Absorption eine

1) K. Ångström, Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förhandl. Nr. 6. p. 385. 1888 u. Wied. Ann. **36.** p. 715. 1889.

continuirliche war, d. h. dass das Absorptionsvermögen dieser Medien mit zunehmender Wellenlänge continuirlich abnimmt. Dies benutzte ich auch hier, indem ich mit Magnesiumoxyd bedeckte Steinsalzplatten vor der Wärmequelle einschaltete. Diese Platten sind mit kleinen Eisenhäkchen so an dem Schirm S_4 befestigt, dass man sie leicht längs des oberen Randes des Schirmes vor der Oeffnung verschieben kann. Ausserdem habe ich auch ein kleines Glasgefäss mit Wasser in derselben Weise befestigt.

Als Vorarbeit wurde jetzt die Energievertheilung der Strahlung der Lampe und die absorbirende Beschaffenheit der Versuchsplatten spectrobolometrisch untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung sind in Fig. 6 als prismatische Intensitätsspectra graphisch dargestellt. Als Abscissen

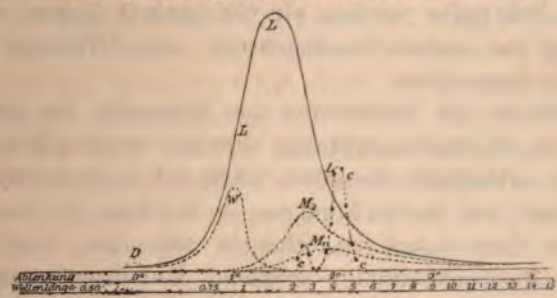


Fig. 6.

sind die Ablenkungen für das angewendete Steinsalzprisma (von 60° 2′), von der *D*-Linie ab nach Roth fortschreitend, genommen, als Ordinaten die Intensität der Strahlung. Die Curve LL bezieht sich auf die ganze Strahlung der Lampe. Die Intensität nimmt bei einer Abl. = 0,5° stark zu, erreicht ungefähr bei 1,5° ein Maximum, nimmt dann wieder bis zu 2,5° ziemlich schnell ab, um hierauf langsam abzunehmen.[1]) Die Curve M_2 gibt die Energievertheilung, nachdem die Strahlung der Lampe durch eine Schicht von Magnesiumoxyd von ca. 0,1 mm Dicke gegangen ist. Hier ist die Energie vor Abl. = 1,0° vollständig zu vernachlässigen. Das Maxi-

1) Ein zweites, sehr unbedeutendes Maximum bei 2° 6′ ist hier vernachlässigt, was jedoch keinen Einfluss auf die folgenden Betrachtungen hat. Die Strahlung der Wärmequelle rührt hauptsächlich von den glühenden Wänden des Thoncylinders her.

mum trifft erst bei 1,7° ein, nach der Ablenkung von 2,5° ist aber die Intensität wenig kleiner als die der Strahlung der Wärmequelle allein (ohne die Magnesiumoxydschicht). Die Curve M_1 bezieht sich auf eine Schicht von Magnesiumoxyd von ca. 0,2 mm Dicke. Hier ist das Maximum noch weiter verschoben und trifft erst bei 2,0° ein. Die Curve W endlich gibt die Wärmevertheilung der Strahlung, nachdem sie durch das Wassergefäss gegangen ist. Hier liegt das Maximum bei Abl. = 1°, worauf die Intensität schnell abnimmt, sodass sie schon vor 2° vernachlässigt werden kann. In dem Folgenden werden diese vier verschiedenen Strahlungsarten wie in der Figur L_1, M_2, M_1 und W bezeichnet.

In der Zeichnung sind unter den Ablenkungen die entsprechenden Wellenlängen nach Langley angegeben.

Im Folgenden werden wir Gelegenheit haben, die Anwendung der soeben beschriebenen absorbirenden Medien näher zu besprechen.

Obschon die Variationen der Intensität der Strahlung durch die Versuchsanordnung eliminirt werden können, ist es doch vortheilhaft, dieselben möglichst zu vermeiden. Dies wurde bei den Beobachtungen, in welchen ich die grösste mögliche Genauigkeit zu erlangen wünschte, durch einen kleinen Gasdruckregulator erreicht. Die Regulirung wurde mittelst eines kleinen mit Visirvorrichtung versehenen Wassermanometers von einem Gehülfen, welcher zugleich das Beobachtungsprotokoll führte, mit der Hand ausgeführt. Hierdurch wurden die Variationen der durch die Oeffnung gelangten Strahlung auf 0,5—1 Proc. reducirt.

a) Das Spectrobolometer. — Das bei einigen Versuchen in dieser Abhandlung erwähnte Spectrobolometer ist der Hauptsache nach dasselbe, welches ich in einer früheren Arbeit[1]) näher beschrieben habe.

Fig. 5, p. 271, gibt eine schematische Zeichnung desselben. B ist das Bolometer, A das Steinsalzprisma, C das Collimatorrohr, L die Lampe, S der Doppelschirm mit dem beweglichen Wasserschirm G und O die Oeffnung für Einschiebung von Platten u. s. w. vor der Spaltöffnung.

1) K. Ångström, Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar Nr. 6 p. 385. 1888; Wied. Ann. **36.** p. 715. 1889.

Um das Instrument für Untersuchungen von Gasen und Dämpfen geeignet zu machen, wurde das Collimatorrohr durch eine Steinsalzplatte *P* luftdicht verschlossen und behufs Einführung von Gasen und Dämpfen, sowie behufs Evacuirung derselben mit zwei mit Glashähnen versehenen Ansatzröhren *M* und *N* versehen. In späteren Versuchen, bei welchen ich ein neues und wesentlich verbessertes Spectrobolometer benutzt habe [1]), wurde noch ein besonderes Absorptionsrohr zwischen der Spaltöffnung und der Wärmequelle angebracht, so, dass man dasselbe leicht durch eine Drehung fortnehmen oder einschieben konnte. Auch hier wurde dann die Untersuchung auf Wechselbestimmungen basirt.

3. Versuche mit Kohlensäure.

Die Absorption durch Kohlensäure ist in der letzten Zeit von den Herren Lecher und Pernter [2]), später von Lecher allein [3]) und von Heine [4]), Röntgen [5]) und Keeler [6]) untersucht worden. Alle Bestimmungen zeigen, dass die Wärmestrahlung sehr stark von der Kohlensäure absorbirt wird.

Die Kohlensäure wurde für meine Versuche aus Marmor und reiner Salzsäure in einem Norblad'schen Gasentwickelungsapparat hergestellt. Durch concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid wurde sie vollständig getrocknet und direct in das sorgfältig evacuirte Versuchsrohr geleitet.

Wie oben beschrieben, wurden drei Beobachtungsreihen für verschiedene Drucke der Kohlensäure ausgeführt. Die Resultate stimmen sehr gut miteinander überein. Die folgenden drei Tabellen geben eine Uebersicht der letzten dieser Beobachtungsreihen. In der ersten Columne findet man den Druck des Gases in Millimetern, unter *A* die Ablenkungen der Galvanometernadel bei Strahlung durch das

---

1) K. Ångström, Siehe Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar Nr. 9. p. 549. 1889.

2) Lecher u. Pernter, Wien. Sitzungsber. **82.** p. 265. 1880; Wied. Ann. **12.** p. 180. 1881.

3) Lecher, Wied. Ann. **12.** p. 466. 1881.

4) Heine, Wied. Ann. **16.** p. 444. 1882.

5) Röntgen, Wied. Ann. **23.** p. 259. 1884.

6) Keeler, Am. Journ. **28.** p. 190. 1884.

leere Vergleichsrohr (A), unter B die Ablenkungen bei Anwendung des Versuchsrohres (B) und unter B/A das Verhältniss der Ablenkungen für die beiden Röhren. Jede der in diesen Columnen aufgeführten Zahlen ist das Mittel aus sechs Beobachtungen. In der fünften Columne findet man die Mittel von B/A, in der sechsten die durchgelassene Wärme und in der siebenten die absorbirte Wärmemenge, die beiden letzten in Procenten angegeben.

Tabelle 1.

Kohlensäure. Wärmequelle L.

Druck in mm	A	B	B/A	Med.	Durchg.	Abs.
0	338,2	331,0	0,979	0,979	—	—
	339,5	333,2	0,981			
	357,0	349,0	0,978			
	354,7	347,0	0,978			
26	371,8	350,5	0,943	0,943	96,3	3,7
	372,0	350,5	0,942			
50,7	285,0	267,3	0,938	0,939	95,9	4,1
	299,5	281,3	0,939			
99,6	264,7	242,9	0,918	0,920	54,0	6,0
	266,1	245,1	0,921			
404,8	260,6	234,8	0,901	0,898	91,7	8,3
	289,3	258,5	0,894			
771,5	289,2	254,1	0,879	0,882	90,1	9,9
	290,6	256,3	0,882			

Tabelle 2.

Kohlensäure. Wärmequelle M_2.

Druck in mm	A	B	B/A	Med.	Durchg.	Abs.
0	—	—	—	0,979	—	—
26	110,0	99,3	0,903	0,908	92,8	7,2
	107,0	97,7	0,913			
50,7	85,9	76,3	0,888	0,889	90,8	9,2
	84,7	75,3	0,889			
	80,7	71,8	0,890			
99,6	76,8	66,5	0,865	0,869	88,8	11,2
	75,5	65,8	0,872			
404,8	76,5	63,3	0,827	0,823	84,1	15,9
	83,3	68,2	0,819			
771,5	83,3	67,2	0,807	0,806	82,3	17,7
	84,6	68,0	0,804			

Tabelle 3.

Kohlensäure. Wärmequelle M_1.

Druck in mm	A	B	A/B	Med.	Durchg.	Abs.
0	—	—	—	0,979	—	—
26	49,1	44,2	0,900			
	47,5	43,9	0,924	0,912	93,2	6,8
	52.0	47,5	0,913			
50,7	37,9	33,9	0,894			
	37,6	33,8	0,899			
	37,7	33,9	0,899	0,899	91,8	8,2
	36,8	33,2	0,902			
99,6	36,0	32,2	0,894			
	33,9	30,2	0,890	0,887	90,6	9,4
	34,4	30,2	0,878			
404,8	34,2	28,9	0,845	0,838	85,6	14,4
	36,7	30,5	0,831			
771,5	37,4	30,1	0,805	0,814	83,7	16,3
	37,9	31,2	0,823			

Die Versuche zeigten keine Absorption der durch das kleine Wassergefäss durchgelassenen Strahlung.

Die in den obigen Tabellen 1—3 mitgetheilten Beobachtungen der Absorption bei verschiedenen Drucken sind in Fig. 7 graphisch dargestellt. Als Ordinaten gelten die absorbirten Wärmemengen in Procenten, als Abscissen die Drucke des Gases. L bezieht sich auf die directen Lampenstrahlen, M_2 und M_1 dagegen auf die durch die Magnesiumoxydschicht gegangenen Strahlen.

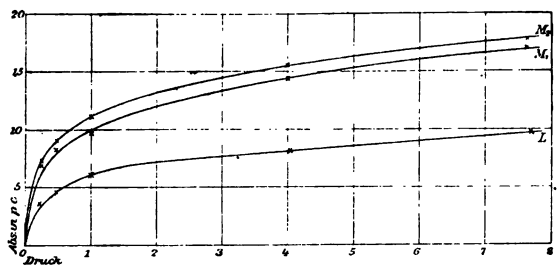


Fig. 7.

Aus den Tabellen und den entsprechenden Curven ergibt sich, dass die Absorption mit zunehmendem Drucke zuerst sehr schnell, dann aber nur langsam wächst. So ab-

sorbirt z. B. die Kohlensäure bei 50 mm Druck schon ca. 9,2 Proc. der Strahlung von M_2; wenn der Druck verdoppelt wird, nimmt die Absorption nur um ca. 2 Proc. zu und bei einem Drucke von 760 mm vermehrt eine Druckerhöhung von 50 mm die Absorption nur um ca. 0,2 Proc.

Es geht hieraus deutlich hervor, dass die Kohlensäure nur einen beschränkten Theil des ultra-rothen Spectrums absorbirt. Sobald dieser Theil absorbirt ist, wird die Kohlensäure für die übrigen Strahlen sehr durchlässig.

Zweitens ergibt sich aus den Beobachtungen, dass die Absorptionen der verschiedenen Wärmestrahlen in einem bestimmten Verhältniss zu einander stehen, und dass dies Verhältniss unabhängig von dem Drucke des Gases ist. Wir finden z. B., dass die Ordinaten der beiden Curven L und M_2 sich immer ungefähr wie 1:2 verhalten. Dies ist indessen nur unter gewissen Bedingungen möglich. Bedeutet nämlich I *den Theil* der Lampenstrahlung und M den entsprechenden Theil der Strahlung durch Magnesiumoxyd, *welcher der Absorption ausgesetzt ist*, so werden, unter Annahme der Gültigkeit des Absorptionsgesetzes für jede einfache Wellenlänge, die durch ein Medium von der Länge l von diesen beiden Strahlungen absorbirten Wärmemengen:

$$a = I - \Sigma i e^{-kl}, \quad \text{und} \quad \alpha = M - \Sigma m e^{-kl},$$

wobei wir mit k den Absorptionscoëfficienten, mit i und m die Intensität jeder einfachen Wellenlänge bezeichnen. Es ist also auch:

$$I = \Sigma i \quad \text{und} \quad M = \Sigma m.$$

Das Verhältniss a/α ist im allgemeinen von l abhängig und ändert sich also mit zunehmendem Drucke des absorbirenden Gases.[1]) Wenn aber für jede Wellenlänge, welche in die Summe eingeht, k denselben Werth hat, so wird:

$$\frac{a}{\alpha} = \frac{I(1 - e^{-kl})}{M(1 - e^{-kl})} = \frac{I}{M}.$$

1) Wir setzen hier und im Folgenden voraus, dass das Gas ein constantes Absorptionsvermögen hat, sodass wir in den Absorptionsformeln Schichtendicke l (bei constantem Druck) gegen Druck (bei constanter Schichtendicke) vertauschen können. Nach den Untersuchungen von Tyndall dürfte dies wohl, wenigstens bei den hier vorkommenden Druckänderungen, berechtigt sein.

In diesem Falle ist also das einfache Absorptionsgesetz für die ganze Absorption gültig. Eine Untersuchung der vorliegenden Curven lehrt uns aber, dass dies hier nicht der Fall ist.

Weiter kann in der Summe $m = Ci$ sein, d. h., jedes m derselbe Bruchtheil des entsprechenden i. Weil aber jedes m durch Absorption eines entsprechenden i entstanden ist und weil diese vom Magnesiumoxyd herrührende Absorption mit abnehmenden Wellenlängen continuirlich zunimmt, so ist klar, dass dies nur annäherungsweise das Verhältniss sein kann, wenn die Absorption nur eine Spectralregion von unbedeutender Ausdehnung umfasst. In diesem Falle ist auch:

$M = CI$, daher: $1/C = I/M$, und folglich:

$$\frac{a}{\alpha} = \frac{I - \Sigma C i e^{-kl}}{CI - \Sigma C i e^{-kl}} = \frac{1}{C} = \frac{I}{M}.$$

Weil in den übrigen Fällen a/α von l abhängig ist, muss dieser letzte Fall also auf die Absorption durch Kohlensäure seine Anwendung finden und *es folgt hieraus, dass die Absorption durch Kohlensäure aus einem oder mehreren nahe an einander liegenden Absorptionsbanden besteht.*

Die Lage dieser Absorptionsbanden können wir durch die letzte Gleichung folgendermassen annäherungsweise bestimmen. a und α bedeuten die für einen bestimmten Druck wirklich absorbirten Wärmemengen. Die Tabellen geben uns die Absorption in Procenten der ganzen Strahlung. Kennen wir aber die Gesammtstrahlung in den verschiedenen Fällen, so lassen sich aus den Procentzahlen auch die wirklich absorbirten Wärmemengen leicht berechnen. Folgende kleine Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Gesammtstrahlung, der Absorption bei 771 mm Druck und der berechneten absorbirten Wärmemengen.

Tabelle 4.

Kohlensäure. Gesammtstrahlung und Absorpion.

	L	M_2	M_1
Gesammtstrahlung	300	82	36
Abs. in Procenten 771 mm Druck .	9,9	17,7	16,3
Wirkl. abs. Wärme	29,7	14,5	5,9

Wir gehen jetzt zu den Curven für die verschiedenen Strahlungsarten (Fig. 6) über und suchen die Abscisse, für welche die Ordinaten der Curven L, M_2 und M_1 sich wie 29,7 : 14,5 : 5,9 verhalten. Diese Abscisse ist 1,9° (Wellenlänge $\lambda = 3{,}5\ \mu$). *Hieraus folgt also, dass die Kohlensäure ein starkes Absorptionsgebiet ungefähr von der Wellenlänge $\lambda = 3{,}5\ \mu$ hat.*

Ich habe die bei der Absorption der Kohlensäure gewonnenen Resultate etwas eingehender discutirt, weil hier, wie mir scheint, eine Methode angewendet ist, welche in manchen Fällen gute und wichtige Resultate liefern kann, besonders da, wo die Absorption zu gering ist, um mit unseren gegenwärtigen Hülfsmitteln spectrometrisch untersucht werden zu können. Wie man sieht, gründet sich diese Methode auf die Anwendung von Medien mit continuirlicher Absorption. Gewöhnlicher Lampen- oder Stearinkerzenruss ist vielleicht für diesen Zweck eben so gut geeignet, wie Magnesiumoxyd.

Die starke Absorption, welche die Kohlensäure schon in geringen Quantitäten ausübt, brachte mich zu der Ueberzeugung, dass man bei Anwendung eines kürzeren Rohres mit dem Spectrobolometer die Lage des Absorptionsbandes würde näher bestimmen können. Weil eine Bestätigung der früher gezogenen Schlussfolgerungen für mich von besonderem Interesse war, unternahm ich diese Untersuchung.

Folgende Tabelle enthält die dabei gewonnenen Resultate. Die Ablenkungen beziehen sich auf die D-Linie. Der Druck des Gases ist 739 mm, die Länge der absorbirenden Schicht 120 mm.

Tabelle 5.

Kohlensäure. Untersuchung mit dem Spectrobolometer.

Ablenkung	Wellenlänge	Absorption in Proc.	Ablenkung	Wellenlänge	Absorption in Proc.
1° 33,0′	1,78	0	1° 57,8′	3,59	6,9
1 36,1	1,94	0	2 0,9	3,86	20,5
1 39,2	2,14	0	2 4,0	4,08	40,2
1 42,3	2,35	5,9	2 7,1	4,48	44,5
1 45,4	2,58	10,6	2 10,2	4,78	28,5
1 48,5	2,82	6,2	2 13,3	5,12	10,0
1 51,6	3,07	0,2	2 16,4	5,44	4,3
1 54,7	3,32	0,8	2 19,5	5,74	0

Wie man sieht, bestätigen die Versuche vollständig meine Annahme. Die punktirte Curve *C* (Fig. 6 p. 273) gibt eine graphische Darstellung der Resultate. Die Absorption besteht aus zwei nahe aneinander liegenden starken Bänden mit ihren Maxima bei $\lambda = 2{,}60$ (Ablenkung $= 1^0\,46'$) und $\lambda = 4{,}36$ (Ablenkung $= 2^0\,6'$).

4. Versuche mit Wasserdampf und Wasser.

Ob Wasserdampf die dunklen Wärmestrahlen in beträchtlicher Menge absorbirt oder nicht, ist, wie bekannt, bis auf unsere Zeit eine physikalische Streitfrage geblieben. Während Tyndall dem Wasserdampf eine sehr bedeutende Absorption zuschrieb, wurde dies von Magnus vollständig verneint, indem er die Resultate Tyndall's erklärte als Folge der Vaporhäsion an den Wänden der Versuchsröhre und an den Steinsalzplatten, welche zum Verschlusse der Röhre dienten.

Dass die Streitfrage trotz wiederholter Versuche von den beiden ausgezeichneten Experimentatoren nicht erledigt worden ist, spricht für die Schwierigkeiten, welche mit dieser Untersuchung verbunden sind. Seitdem wurde die Frage wieder von verschiedenen Forschern aufgenommen, führte indessen zu verschiedenen Resultaten. Indem ich die älteren Arbeiten übergehe, erinnere ich nur an die letzten Untersuchungen von Tyndall,[1]) in welchem er fortwährend seine Ansicht aufrecht hält, ferner an die nach der Methode von Magnus ausgeführten Bestimmungen von Lecher und Pernter,[2]) welche wieder den Satz, dass eine starke Absorption durch Wasserdampf stattfinde, verneinen, und an die Untersuchungen von Röntgen[3]), welche das Vorhandensein einer Absorption zugeben. Von diesen Untersuchungen wurden diejenigen von Tyndall und Röntgen gleichzeitig, und zwar nach der in der Einleitung beschriebenen dritten Methode ausgeführt.

---

1) Tyndall, Phil. Trans. of the Roy. Soc. **1.** p. 280. 1882 u. Repertorium der Physik von Exner **19.** p. 33. 1883.

2) Lecher u. Pernter, Wien. Sitzungsber. **82.** p. 265. 1880 und Wied. Ann. **12.** p. 180. 1881.

3) Röntgen, Wied. Ann. **23.** p. 1 u. 259. 1884.

Bei meinen Versuchen mit den Doppelröhren wurde der kleine Wasserbehälter Fig. 3 (p. 271) an dem einen Hahnenrohr *A* luftdicht befestigt. Ein wenig Wasser, zu welchem einige Tropfen Schwefelsäure gesetzt worden waren, wurde in das Gefäss eingeführt, darnach wurde die Luft sorgfältig ausgepumpt und das Rohr *A* bei *B* schnell zugeblasen. Die beiden Versuchsröhren wurden evacuirt, der Manometerstand abgelesen und einige Beobachtungsreihen mit den leeren Röhren ausgeführt. Der Hahn zu dem kleinen Wasserbehälter wurde hierauf geöffnet, wodurch der Wasserdampf in das Versuchsrohr einströmte. Wegen der Schwefelsäure findet dieses Einströmen ein wenig langsamer statt, als wenn das Wasser rein ist, und man ist immer sicher, die Maximalspannung des Wassers nicht zu erreichen. Sobald die gewünschte Dampfspannung eingetreten ist, wird der Hahn geschlossen, und die Spannung an dem Manometer wieder abgelesen. Um sodann, nachdem wieder das Verhältniss zwischen den Strahlungen durch die beiden Röhren bestimmt ist, das Versuchsrohr von Wasserdampf zu befreien, braucht man nur den Hahn zur Luftpumpe zu öffnen; das Phosphorsäureanhydrid absorbirt sehr schnell das Wasser.

Ich habe in dieser Weise etwa 500 Bestimmungen des Verhältnisses der Strahlungen durch abwechselnde Beobachtung der beiden Röhren ausgeführt. Die folgende Tabelle, mit denselben Bezeichnungen wie in den Tabellen 1—3, enthält einen Auszug der Beobachtungsresultate. Jeder von den unter *A* und *B* angeführten Werthen ist das Mittel aus sechs Bestimmungen.

Tabelle 6.

Wasserdampf. Wärmequelle *L*.

Druck in mm	*A*	*B*	*A*/*B*	Med.	Durchg.	Abs.
0	313,3	315,5	0,993			
	314,3	316,0	0,995	0,994	—	—
	317,9	320,3	0,993			
5	304,5	310,0	0,982			
	307,3	312,9	0,982	0,982	98,8	1,2

Druck in mm	*A*	*B*	*A*/*B*	Med.	Durchg.	Abs.
0	309,4	310,8	0,996	0,995	—	—
	308,1	309,8	0,995			
5	301,3	306,0	0,985			
	303,6	308,2	0,985	0,985	98,9	1,1
	305,3	309,9	0,985			
10	304,3	310,1	0,981			
	303,0	309,3	0,980	0,980	98,4	1,6
	303,4	310,1	0,978			
0	398,8	399,8	0,998			
	404,6	406,7	0,995	0,997	—	—
	393,6	394,4	0,998			
10	402,8	409,9	0,983			
	402,6	411,1	0,979	0,981	98,4	1,6
	401,6	409,4	0,981			

Tabelle 7.

Wasserdampf. Wärmequelle M_2.

Druck in mm	*A*	*B*	*A*/*B*	Med.	Durchg.	Abs.
0	100,0	101,2	0,988			
	98,5	100,2	0,983	0,984	—	—
	105,0	107,0	0,981			
	104,4	106,1	0,984			
10	99,2	103,0	0,963	0,962	97,8	2,2
	99,8	103,8	0,961			
0	80,0	81,6	0,980	0,979	—	—
	80,0	81,9	0,977			
5	79,5	82,4	0,965	0,966	98,7	1,3
	79,6	82,3	0,967			
10	78,7	82,4	0,955	0,956	97,7	2,3
	78,7	82,2	0,957			

Tabelle 8.

Wasserdampf. Wärmequelle M_1.

Druck in mm	*A*	*B*	*A*/*B*	Med.	Durchg.	Abs.
0	50,1	51,4	0,975	0,975	—	—
	49,6	50,9	0,974			
10	47,4	50,3	0,942	0,944	96,8	3,2
	47,6	50,3	0,946			

Die durch das Wassergefäss gegangene Strahlung wurde nicht merklich absorbirt.

In nachfolgender Tabelle stelle ich für 10 mm Dampfdruck die procentische Absorption, die Intensität der einfallenden Strahlung und die wirkliche Absorption in den drei untersuchten Fällen zusammen.

Tabelle 9.

Wasserdampf. Strahlung und Absorption.

	L	M_2	M_1
Gesammtstrahlung	300	82	36
Abs. Theil von der Gesammtstrahlung	4,8	1,85	1,15
Abs. in Proc.	1,6	2,25	3,2

Um den Einfluss der Steinsalzplatten beurtheilen zu können, wurden sie von dem Versuchsrohre fortgenommen und an den beiden Seiten einer plangeschliffenen, ca. 2 mm dicken Metallplatte luftdicht befestigt. Dieselbe hatte in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung, zu welcher ein enges Rohr führte, durch welches der Raum zwischen den Steinsalzplatten entleert und mit Wasserdampf gefüllt werden konnte. Die Resultate der in dieser Weise angestellten Versuche zeigten, dass die Einführung von Wasserdampf ohne Einfluss war. Die Vaporhäsion an den Steinsalzplatten hat also — in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Tyndall — bei diesen Bestimmungen keinen merklichen Einfluss.

Aus der obigen Tabelle ergibt sich allerdings, dass die Absorption nicht unwesentlich kleiner ist, als die von Tyndall nach der ähnlichen Methode, aber ohne Diaphragmen, gefundene. Ebenso unzweideutig scheint mir aber andererseits durch diese Untersuchung nachgewiesen zu sein, dass eine Absorption stattfindet.

Dass diese Absorption den Herren Lecher und Pernter entgangen ist, erklärt sich ohne Zweifel durch den geringen Werth derselben. Die absorbirende Gassäule bei ihren Versuchen hatte nämlich nur eine Länge von 30 cm ($= {}^1/_5$ der von mir angewendeten) und der Dampfdruck war nur 7,4 mm. Nach meinen Untersuchungen würde unter diesen Umständen nur ca. 0,3 Proc. von der Strahlung ab-

sorbirt werden, was wohl innerhalb der Beobachtungsfehler der Herren Lecher und Pernter[1]) liegt. Als Beweis gegen die Resultate Tyndall's führen die Herren Lecher und Pernter die Messungen der Sonnenstrahlung von Violle am Gipfel des Montblanc und am Fusse desselben, am Glacier des Bossons an. Nach diesen Messungen und mit Hülfe des einfachen Absorptionsgesetzes lässt sich berechnen, dass erst eine Luftschicht von 50 m eine fünfprocentige Absorption ausüben würde. Diese Schlussfolgerung ist aber unzweifelhaft nicht richtig, denn sicherlich ist die Absorption des Wasserdampfes eine auswählende, und folglich die Sonnenstrahlung am Gipfel des Montblanc weniger reich an Strahlen, welche von Wasserdampf absorbirt werden können, als die Strahlung von der Wärmequelle Tyndall's.

Ebensowenig, und zwar aus demselben Grunde, kann man aus den Versuchen Tyndall's schliessen, dass der Wasserdampf in der atmosphärischen Absorption eine grosse Rolle spiele. Wenn nämlich Wasserdampf nur einige Absorptionsbanden von geringer Ausbreitung, aber von grosser Stärke hätte, so würde man nicht berechtigt sein, die erwähnten Schlussfolgerungen zu ziehen. Es genügt also nicht, eine beträchtliche Absorption durch eine Gasschicht von 1 oder 2 m nachgewiesen zu haben, es ist vielmehr nothwendig, die Absorption bei verschiedenen Drucken der Gase näher zu verfolgen, um dadurch beurtheilen zu können, ob dieselbe von grosser Ausbreitung ist. Für diesen Zweck sind aber die Druckgrenzen, innerhalb welcher man Versuche mit Wasserdampf anstellen kann, zu eng, und unsere Versuche also nicht hinreichend.

Wenn wir aber die Zusammenstellung in der Tab. 9 näher untersuchen und die Werthe der wirklichen Absorption für die verschiedenen Strahlungen mit den Curven Fig. 6 vergleichen, so ergibt sich, dass es unmöglich ist, eine Abscisse zu finden, für welche sich die Intensitäten der verschiedenen Strahlungen wie 4,8 : 1,85 : 1,15 verhalten. Daraus lässt sich wohl schliessen, dass die Absorption nicht ein ganz

1) Siehe die Schlussresultate nach der Tab. 2, Wien. Ber. 82. p. 22. 1880.

beschränktes Gebiet des Spectrums einnimmt, sondern von grösserer Ausbreitung ist — deren genauere Bestimmung besondere Untersuchungen erfordern dürfte. So viel ergibt sich jedoch schon aus unseren Resultaten, dass die Absorption durch den Wasserdampf sich weiter gegen das sichtbare Spectrum hin ausbreitet als die Absorption durch Kohlensäure, und also wahrscheinlich schon bei $\lambda = 2\mu$ seine Wirkung ausübt (vergleiche die Tab. 4 und 9).

Für eine grosse Absorption durch Wasserdampf spricht das Verhalten des Wassers in dieser Hinsicht. Desains hat gezeigt[1]), dass Schwefel- und Ameisenäther im flüssigen und dampfförmigen Zustande gleiche Absorption ausüben. Tyndall hat durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dass in Betreff der Grösse der Absorption die Reihenfolge für Dämpfe und die entsprechenden Flüssigkeiten dieselbe ist. Er hat auch gezeigt[2]), dass die Absorption durch Schwefeläther und Amylwasserstoff, mögen dieselben im dampfförmigen oder flüssigen Zustande sich befinden, dieselbe ist, und glaubt, durch diese Versuche ein allgemeines Gesetz der Molecularphysik — „Conservation of molecular action" und „Thermal continuity of liquids and vapours" — gefunden zu haben.

Die grosse Wichtigkeit der Frage in praktischer wie in theoretischer Hinsicht hat mich angeregt, directe Versuche mit Wasser anzustellen, um zu sehen, ob wir berechtigt sind, die in nur drei Fällen nachgewiesene Analogie auch auf Wasser und Wasserdampf anzuwenden.

Ich versuchte zuerst die Frage durch eine spectrobolometrische Untersuchung zu entscheiden. Mit Anwendung der schon beschriebenen Vorrichtung wurde die Strahlung in verschiedenen Spectralgebieten untersucht, theils mit leerem Collimatorrohr, theils wenn dasselbe mit Wasserdampf von 10 mm Druck gefüllt war. Eine Absorption war kaum zu entdecken. Dieselbe war z. B. für Abl. $= 2^0$ ($\lambda = 4\mu$) höchstens ca. 0,1 Proc. Hierauf wurde vor die Spaltöffnung ein kleines Plangefäss von dünnen Glimmerblättchen befestigt und die Strahlung durch das leere und durch das mit Wasser

1) Desains, Compt. rend. **114.** p. 1086. 1867.

2) Tyndall, Phil. Trans. of the R. S. **1.** p. 291. 1882 u. Rep. d. Phys. von Exner **19.** p. 139 u. f. 1883.

gefüllte Gefäss bestimmt. Ich habe drei solcher Gefässe benutzt, in welchen Wasserschichten von 0,08, 0,16 und 0,5 mm Dicke untersucht werden konnten. Unter der Annahme, dass hier das Absorptionsgesetz annäherungsweise gültig ist, weil die Strahlung beinahe homogen ist, lässt sich die Absorption durch eine Wasserschicht von der dem Dampfe entsprechenden Dicke berechnen. Die Absorption durch Wasser erwies sich jedoch immer als bedeutend grösser, so z. B. für $\lambda = 4\,\mu$ wenigstens fünfmal so gross.

Da diese Untersuchungsmethode vielleicht nicht ganz einwurfsfrei ist, weil die dünnen Glimmerblättchen nicht vollständig plan sind und weil sie sich vielleicht unter dem Drucke des eingeführten Wassers ein wenig biegen u. s. w., so habe ich folgende und, wie ich glaube, vollständig entscheidende Versuche gemacht.

Die Steinsalzplatten des einen Doppelrohres wurden fortgenommen und durch zwei planparallele Glasplatten von ausgezeichneter Beschaffenheit ersetzt. In der früher beschriebenen Weise wurden jetzt Vergleichsreihen zwischen den beiden Röhren ausgeführt, wobei das mit Glasplatten versehene Rohr als Versuchsrohr diente. Für diesen Versuch wurde eine neue Magnesiumoxydplatte M_3 von ca. 0,05 mm Dicke hergestellt.

Tabelle 10.

Wasserdampf. Wärmequelle L, das Versuchsrohr mit Glasplatten.

Druck in mm	A	B	A/B	Med.	Durchg.	Abs.
0	151,0	235,1	0,642			
	159,7	249,4	0,640	0,642		
	161,1	249,7	0,645			
10	162,9	255,4	0,638	0,639	99,4	0,6
	161,3	252,6	0,639			
0	163,3	253,8	0,643	0,643		

Tabelle 11.

Wasserdampf. Wärmequelle M_2. das Versuchsrohr mit Glasplatten.

Druck in mm	A	B	A/B	Med.	Durchg.	Abs.
0	55,9	133,0	0,420	0,419		
	55,5	133,2	0,417			
10	54,8	134,0	0,409	0,411	98,1	1,9
	55,7	135,1	0,412			

Hiernach wurden die Glasplatten wieder von dem Versuchsrohre entfernt. Es lässt sich leicht berechnen, dass der im Versuchsrohre vorhandene Dampf condensirt eine Wasserschicht von 0,0148 mm Dicke bilden würde. Es wurde nun ein Glimmerblättchen von genau dieser Dicke abgespalten und davon drei ganz kleine Blättchen abgeschnitten. Die Glasplatten wurden mit den drei Glimmerblättchen als Zwischenlage zusammengelegt und durch zwei plangeschliffene starke Metallplatten, deren jede eine Oeffnung von ca. 18 mm Durchmesser hatte, gegeneinander gepresst; das Ganze bildete also ein kurzes Absorptionsgefäss. Dieses Gefäss wurde zwischen dem Schirm S_4 und dem Versuchsrohr (Fig. 1) so angebracht, dass man es leicht fortnehmen und wieder einstellen konnte. Es wurden jetzt Vergleichsreihen ausgeführt zwischen den Strahlungen mit dem Absorptionsgefässe vor der Schirmöffnung und ohne dasselbe (in der folgenden Tabelle sind diese mit B und jene mit A bezeichnet). Das Absorptionsgefäss war hierbei einmal leer, das andere Mal mit Wasser gefüllt. Die Tabelle wird hiernach ohne Schwierigkeit verständlich sein.

Tabelle 12.

Wasser, Wärmequelle L, Glasgefäss.

Absorptionsgefäss	A	B	A/B	Durchg.	Abs.
leer	150,8	295,3	0,511	95,8	4,2
gefüllt	144,6	295,5	0,489		
leer	142,6	287,2	0,497	95,1	4,9
gefüllt	137,3	290,7	0,472		
leer	144,6	291,3	0,496	95,4	4,6
gefüllt	139,3	294,3	0,473		
			Med.	95,4	4,6

Tabelle 13.

Wasser, Wärmequelle M_3, Glasgefäss.

Absorptionsgefäss	A	B	A/B	Durchg.	Abs.
leer	47,4	290,2	0,163	87,0	13,0
gefüllt	41,3	290,7	0,142		
leer	48,8	293,6	0,166	86,3	13,7
gefüllt	42,4	295,5	0,143		
			Med.	86,7	13,4

Die Absorption zeigt sich hier ca. siebenmal so gross wie bei dem Dampfe. Eine Möglichkeit, dass dieselbe in den beiden Fällen gleich sei, scheint mir vollständig ausgeschlossen. Wir haben freilich den Einfluss der Aenderung der Reflexion unberücksichtigt gelassen; dieser würde jedoch nur den wirklichen Unterschied zwischen dem Absorptionsvermögen in den beiden Fällen vergrössern. *Es ist also hiermit gezeigt, dass ein Dampf und seine Flüssigkeit nicht immer dasselbe Absorptionsvermögen besitzen.*

Ob die spectrale Vertheilung der Absorption in den beiden Fällen dieselbe sei, ist noch zu entscheiden. Das Verhältniss der Absorption für die beiden hier untersuchten Strahlungen (L und M_3) ist innerhalb der Beobachtungsfehler dasselbe, also widersprechen vorliegende Beobachtungen nicht der Annahme einer ähnlichen spectralen Vertheilung der Absorption. Eine Untersuchung mit mehreren Magnesiumoxydplatten von verschiedener Dicke würde dies noch sicherer entscheiden.

5. Versuche mit reiner trockener Luft.

Die für die Versuche angewendete Luft wurde direct aus dem Freien genommen und zuerst durch Natronkalk, dann durch einen Geissler'schen Kaliapparat mit concentrirter Kalilösung geleitet. Die in dieser Weise von Kohlensäure gereinigte Luft wurde hierauf sorgfältig durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet und durch reine Baumwolle in die Versuchsröhre geleitet. Erst nach wiederholter Entleerung des Versuchsrohres und fünfstündiger Durchleitung der Luft wurden die Versuchsreihen ausgeführt. Von den Versuchen führe ich nur die folgenden an. Jeder von den unter A und B angeführten Werthen ist das Mittel aus sechs Bestimmungen. (S. Tabelle 14 und 15 nächste Seite.)

In Uebereinstimmung mit früheren Untersuchungen finden wir die Absorption der reinen Luft sehr schwach. Die Herren Lecher und Pernter, wie auch Hr. Röntgen haben keine Absorption wahrnehmen können, nach Tyndall muss dieselbe für eine Schicht von 914 mm Länge unter 0,3 Proc. liegen.

Tabelle 14.

Luft, Wärmequelle *L*.

Druck in mm	*A*	*B*	*B*/*A*	Med.	Durchg.	Abs.
0	331,7	323,8	0,976			
	324,1	317,9	0,981			
	341,2	332,7	0,975	0,9768	—	—
	330,0	323,2	0,979			
	333,2	324,2	0,973			
739	329,7	322,0	0,977			
	333,0	324,3	0,974			
	317,2	308,8	0,974	0,9758	99,88	0,12
	333,3	325,9	0,978			
	325,6	317,8	0,976			
0	320,2	314,1	0,981			
	318,6	310,8	0,976			
	332,9	325,2	0,977	0,9772	—	—
	332,3	324,3	0,976			
	332,7	324,6	0,976			

Tabelle 15.

Luft, Wärmequelle M_2.

Druck in mm	*A*	*B*	*B*/*A*	Med.	Durchg.	Abs.
0	85,3	83,4	0,978			
	86,7	85,3	0,984			
	85,6	83,8	0,979	0,9812	—	—
	85,6	84,3	0,985			
	85,8	84,2	0,981			
760	87,7	85,5	0,975			
	88,2	85,8	0,973			
	86,4	85,1	0,985	0,9787	99,72	0,28
	87,4	85,4	0,977			
	87,1	85,3	0,979			
0	87,0	85,5	0,983			
	83,4	82,2	0,986			
	86,3	84,4	0,978	0,9813	—	—
	84,4	82,7	0,980			
	84,2	82,6	0,981			

Wenn es übrigens gestattet ist, etwas aus den Beobachtungen zu schliessen, so wäre es, dass die Absorption hauptsächlich in die äussersten Theile des dunklen Spectrums fällt. Die Beobachtungsfehler sind jedoch im Verhältniss zu der beobachteten Absorption so gross, dass sichere Schlussfolgerungen nicht erlaubt sind. Dazu kommt natürlich noch,

dass die kleinste Verunreinigung der Luft Fehler von derselben Grössenordnung wie die zu bestimmende Grösse verursachen kann. Da übrigens, des Locales wegen, in welchem ich arbeitete, eine grössere Genauigkeit, als die, welche aus den Tabellen hervorgeht, kaum zu erreichen war, habe ich von einer genaueren Ausführung der Untersuchung der Absorption der reinen trockenen Luft absehen müssen.

6. Einige Folgerungen betreffend die Absorption in der Atmosphäre.

Um eine Besprechung der gewonnenen Resultate rücksichtlich ihrer Bedeutung für die Absorption der Sonnenstrahlung zu erleichtern, habe ich mir erlaubt, in Fig. 8 einige Curven von Langley wiederzugeben.

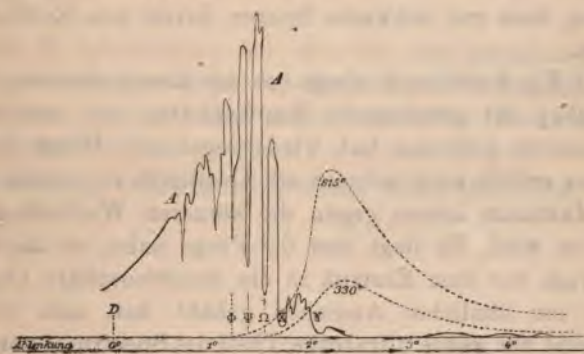


Fig. 8.

Wenn wir die letzte Zeichnung des prismatischen Sonnenspectrums von Langley (*A* Fig. 8, vergleiche zur Orientirung betr. die Wellenlängen auch Fig. 6) näher betrachten, so sehen wir für eine Wellenlänge $\lambda = 1{,}7\,\mu$ die Energie ziemlich schnell abnehmen, und es folgen für $\lambda = 2{,}7\,\mu$ und zwischen $\lambda = 4\,\mu$ und $\lambda = 4{,}5\,\mu$ die grossen Absorptionsbanden, welche Langley mit *X* und *Y* bezeichnet hat.[1]) Diese Banden fallen aber gerade mit denen der Kohlensäure zusammen und werden also zweifellos durch dieses Gas verursacht.

Für den Spectralbezirk in der Nähe von $\lambda = 4\,\mu$ hat Langley in seiner letzten Abhandlung Specialdiagramme für

1) Langley, Phil. Mag. 26. p. 505. 1888.

verschiedene Dicken der Atmosphäre gegeben. Wir finden hieraus, dass für eine atmosphärische Schicht $M = 3{,}58$ (die Schicht, wenn die Sonne im Zenith steht, gleich eins gesetzt) keine Spur von Wärme bei $\lambda = 4{,}2\,\mu$ wahrnehmbar ist; für $M = 2{,}08$ ist aber eine Angabe deutlich zu erkennen. Die Intensität beträgt aber hier nur ca. 0,005 von der grössten, die in dem prismatischen Spectrum gefunden ist.

Durch die Thatsache, dass Langley in einem Spectralbezirk, wo ich eine ausserordentlich starke Absorption nachgewiesen habe, noch Wärmestrahlen gefunden hat, geht mit aller Evidenz hervor, dass die Intensität ausserhalb der Atmosphäre hier eine beträchtliche Grösse hat. Es ist auch damit gezeigt, dass es Strahlen von beträchtlicher Intensität gibt, welche so stark von der Atmosphäre absorbirt werden, dass nur schwache Spuren davon zum Erdboden gelangen.

In Fig. 8 sind auch einige von den Energiespectren, welche Langley für geschwärzte Kupferplatten bei verschiedener Temperatur gefunden hat, wiedergegeben.[1]) Wenn die Temperatur erhöht wird, nehmen alle Ordinaten zu, jedoch so, dass das Maximum immer gegen die kürzeren Wellenlängen verschoben wird. Es liegt hier die Frage nahe, ob das Sonnenspectrum vor dem Eintritt in die Erdatmosphäre nicht vielleicht ein ähnliches Aussehen gehabt hat, und ob nicht vielleicht der ganze ultrarothe Theil des Spectrums von $\lambda = 4\,\mu$ von der Atmosphäre absorbirt wird. In diesem Falle würde die zu uns kommende Sonnenstrahlung nur ein geringer Theil der ursprünglichen Sonnenenergie sein.

Für diese Auffassung spricht ohne Zweifel das Vorstehende. Dadurch ist nämlich gezeigt, dass das steile Abfallen der Sonnenenergie, welches wir im Sonnenspectrum innerhalb der Atmosphäre beobachten, ausserhalb derselben wenigstens viel später eintrifft.

Weil die Absorption der Kohlensäure in einen Spectralbezirk fällt, in welchem die ursprüngliche Sonnenstrahlung noch eine beträchtliche Grösse hat, so hat dieselbe ohne Zweifel einen wesentlichen Antheil an der Absorption der

1) Langley, Phil. Mag. 21. p. 394. 1886.

Atmosphäre. Dass dem so ist, hat auch Lecher früher gefunden. Er geht aber noch weiter und schreibt sogar der Kohlensäure die Hauptrolle zu, indem er die Bedeutung des Wasserdampfes nicht anerkennt.

Nachdem aber durch die vorliegende Untersuchung die Grenzen der Absorption der Kohlensäure näher bestimmt sind, ist, meiner Ansicht nach, die Kohlensäureabsorption diesseits $\lambda = 2\,\mu$ und jenseits $\lambda = 4{,}6\,\mu$ von keiner wesentlichen Bedeutung. Ausserhalb dieses Gebietes dürfte wohl der Wasserdampf noch seinen Einfluss geltend machen; hierzu kommt noch, dass bisher noch nicht gezeigt ist, dass durch die reine Luft nicht eine bedeutende Absorption der Strahlen grösster Wellenlänge stattfindet — eine Ansicht, die mir sehr wahrscheinlich ist.

Hrn. F. Åkerblom, der mir bei der Anstellung der meisten der hier besprochenen Versuche auf's Freundlichste assistirt hat, sage ich für seine werthvolle Unterstützung meinen besten Dank.

Stockholms Högskolas Fysiska Inst., Mai 1889.

VII. *Beobachtungen über die Strahlung der Sonne; von Knut Ångström.*

(Aus Bihang Till K. Svenska Vet.-Akad. Handl. Bd. 15. Afd. I. Nr. 10. mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

1. Instrumente für Bestimmungen der Sonnenstrahlung.

In einer früheren Arbeit: „Sur une nouvelle méthode de faire des mesures" etc.[1]) habe ich eine neue Methode für calorimetrische Bestimmungen der Wärmestrahlung und für die Construction eines neuen Instrumentes zur Selbstregistrirung der Sonnenstrahlung beschrieben. Nachdem ich eine Unterstützung der königl. schwedischen Academie der Wissenschaften erhalten, habe ich neue Instrumente ausführen lassen und mit diesen während der Sommer 1887 und 1888 Messungen und Registrirungen der Sonnenstrahlen ausgeführt. Obschon ich hierbei eigentlich nur bezweckte, die besten instrumentalen Anordnungen für Messungen dieser Art zu finden, und obschon die Zeit, während welcher ich Gelegenheit hatte mit diesen Instrumenten zu arbeiten, sehr beschränkt war, so dürften doch vielleicht einige Folgerungen, die ich aus dem Beobachtungsmaterial gezogen habe, von allgemeinerem Interesse sein.

Indem ich den Leser betreffs der ausführlichen Beschreibung der Instrumente auf meine oben erwähnte Abhandlung verweise, will ich hier nur an die Grundprincipien derselben erinnern und einen sehr einfachen Beweis für dieselben geben.

Zwei einander ganz ähnliche, kleine, kreisförmige Scheiben von massivem Kupfer (von ca. 30 mm Durchmesser, 5 bis 7 mm Dicke) sind an der der Strahlung zugewendeten Seite sorgfältig geschwärzt. In jeder Platte befindet sich je ein Thermoelement, und diese Thermoelemente sind mit einem empfindlichen aperiodischen Spiegelgalvanometer in eine und dieselbe Leitung eingeschaltet. Die Kupferplatten dienen als Calorimeter, ihre Temperaturdifferenz kann durch das Galvanometer bestimmt werden. Die unter

1) K. Ångström, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. (3) März 1886.

sich verbundenen Platten sind an einem Stative, welches horizontale und verticale Bewegung gestattet, befestigt, und können durch einen, gleichfalls vom Stativ getragenen, beweglichen Schirm abwechselnd beschattet werden.

Um die Stärke einer Wärmestrahlung zu bestimmen, lässt man dieselbe senkrecht gegen die eine Plattenfläche fallen, während man die andere durch den Schirm beschattet. Nachdem jene einen genügend grossen Temperaturüberschuss bekommen hat, legt man den Schirm herum, sodass die andere Platte bestrahlt und die vorher bestrahlte beschattet wird und bestimmt genau die Zeiten für den Durchgang des Fadenkreuzes durch vorher bestimmte Punkte der Scala, z. B. die Zeiten, bei welchen das Fadenkreuz durch die Theilstriche 100, 50, 0, −50, −100 der Scala geht (Ruhelage des Galvanometers gleich 0 gesetzt). Nachdem die zuletzt bestrahlte Platte noch einen kleinen Temperaturüberschuss bekommen hat, dreht man den Schirm wieder zurück und bestimmt wieder die Zeiten für den Durchgang des Fadenkreuzes durch dieselben Punkte der Scala. Wenn wir die Zeitdifferenzen zwischen zwei gleichen, aber entgegengesetzten Ausschlägen des Galvanometers, also die Zeit, welche nöthig ist, um die Temperaturdifferenz δ der Calorimeterplatten zu vertauschen, mit t bezeichnen und mit W den Wasserwerth der Calorimeterplatten, so lässt sich beweisen, dass die Strahlung Q durch die Formel:

$$Q = \frac{2W\delta}{t}$$

ausgedrückt werden kann, und dass also durch diese Beobachtungsmethode die Wärmeabgabe der Platten durch Strahlung und Convection eliminirt wird.

Wenn nämlich Θ die Temperatur des einen Calorimeters in dem Augenblicke, in welchem das Fadenkreuz durch einen der Ablesepunkte geht, bezeichnet, so ist $\Theta+\delta$ die Temperatur der anderen Platte. Nach der Zeit t ist die Temperatur der ersten Θ_1 und die der zweiten $\Theta_1 - \delta$. Wenn W den Wasserwerth jeder Platte bedeutet, und wenn wir die Temperaturdifferenz δ immer klein genug nehmen, um die Wärmeabgabe der Platten durch Convection und Strahlung dem mittleren Temperaturüberschusse der Um-

gebung proportional setzen zu können, also für die erste Platte während der Zeit t:

$$= a W \frac{\Theta + \Theta_1}{2} t,$$

so finden wir, dass diese Platte während der Zeit t durch Strahlung die Wärmezufuhr:

$$Qt = W(\Theta_1 - \Theta) + a W \frac{\Theta + \Theta_1}{2} t$$

bekommen hat. Wir haben aber:

$$a W \frac{\Theta + \Theta_1}{2} t = a W \frac{\Theta + \delta + \Theta_1 - \delta}{2} t,$$

also ist die Abkühlnng der beiden Calorimeter während der Zeit t von derselben Grösse. Weil die Temperaturabnahme des zweiten aber $= (\Theta + \delta) - (\Theta_1 - \delta)$ ist, so ist seine Wärmeabgabe:

$$a W \frac{\Theta + \delta + \Theta_1 - \delta}{2} t = W(\Theta - \Theta_1 + 2\delta),$$

und also:

$$Qt = W(\Theta_1 - \Theta) + W(\Theta - \Theta_1 + 2\delta) = 2W\delta,$$

und:

$$Q = \frac{2W\delta}{t}.$$

Wenn der Absorptionscoëfficient der Calorimeterfläche nicht 1, sondern ε ist, so wird:

$$Q = \frac{2W\delta}{\varepsilon t}.$$

Diese Beobachtungsmethode ist für sogenannte absolute Messungen der Wärmestrahlung sehr zweckmässig, theils weil alle Constanten des Apparates leicht zu bestimmen sind, theils weil durch die Versuchsanordnung die Abkühlung des bebeschatteten Calorimeters die des bestrahlten corrigirt, sodass man keine weitere Correction in dieser Hinsicht anzubringen braucht.

Desselben Principes habe ich mich auch zur Construction des selbstregistrirenden Apparates bedient. Die nachstehende Fig. 1 zeigt die Anordnung des zuletzt ausgeführten Instrumentes in ca. $^1/_{13}$ der natürlichen Grösse.[1]) 1 ist das Pyrheliometer. Die oben erwähnten Platten sind hier durch hohle, geschwärzte Kugeln von Kupfer ersetzt, welche durch

1) Von dem Hrn. Mechaniker H. Sandström in Lund angefertigt.

ein Glasrohr miteinander verbunden sind. In diesem Rohre befindet sich ein kleiner Quecksilberindex, welcher durch einen Platindraht mit dem einen Pole eines galvanischen Elementes verbunden ist. 2 ist ein grosser kreisförmiger Schirm, welcher längs zweier in die Richtung der Erdaxe gestellter, eiserner Stangen verschiebbar ist und dadurch an jedem Tage so eingestellt werden kann, dass er den ganzen

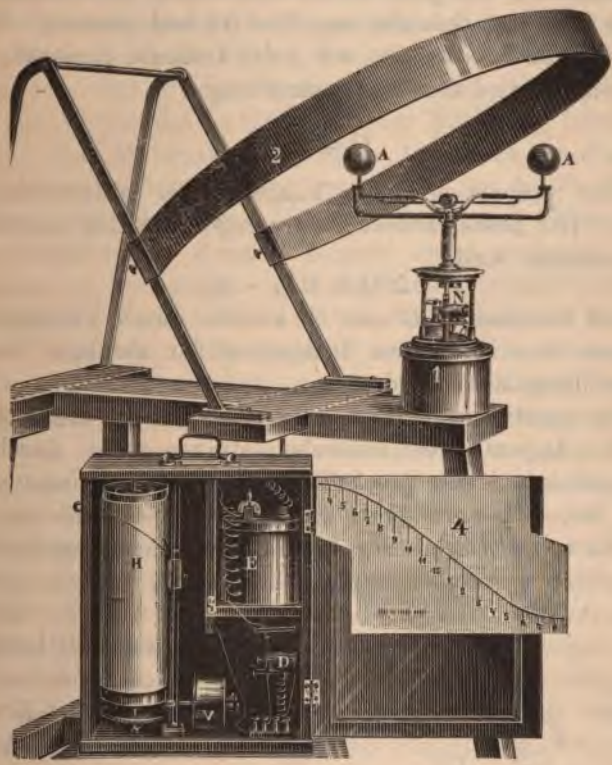


Fig. 1.

Tag die eine der Calorimeterkugeln beschattet. Sobald die andere Kugel durch die Sonnenstrahlen einen bestimmten Temperaturüberschuss (δ) bekommen hat, gelangt der Quecksilberindex in Contact mit einer Platinspitze; infolge dessen wird ein electrischer Strom geschlossen, eine Sperrvorrichtung wird ausgelöst, und durch Vermittelung eines Uhrwerkes

werden die Kugeln um eine verticale Axe gedreht. Der Strom wird dann unterbrochen, die Sperrklinke fällt wieder zurück, und nachdem die Axe eine halbe Umdrehung gemacht hat, wird die Bewegung gehemmt. Jede Umdrehung wird durch das Registrirwerk 3 in gewöhnlicher Weise registrirt. Der Cylinder wird durch ein Räderwerk um seine Axe gedreht; ein an einem Gewicht befestigter Stift schreibt auf denselben. Bei jeder halben Umdrehung der Calorimeterkugeln wird das Gewicht ungefähr 0,5 mm gesenkt. Wenn wir mit t die horizontale, mit g die verticale Bewegung bezeichnen, so wird die Wärmestrahlung:

$$Q = C\frac{\partial g}{\partial t}$$

und also proportional der Tangente der aufgezeichneten Curve. Die ganze, während einer gegebenen Zeit zugeführte Wärmemenge wird:

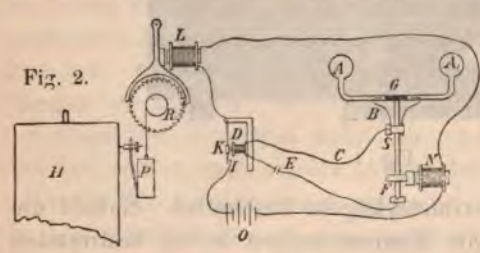
$$\Sigma Q = C_1(g - g_1).$$

Die Constanten C und C_1 können durch Vergleichung mit dem oben erwähnten Instrument für absolute Bestimmungen festgestellt werden.

Um nicht genöthigt zu sein, den für die Electromagnete des Apparates erforderlichen starken Strom durch die Platinspitze und den Quecksilberindex des Pyrheliometers zu leiten, habe ich mich eines schwachen Hülfsstromes bedient.

Die schematische Fig. 2 gibt eine leicht verständliche Darstellung der Anordnung an. A und A_1 sind die Pyrheliometerkugeln. Bei Erwärmung von A_1 wird der Hülfsstrom $BCEFG$ geschlossen, der Electromagnet D zieht dabei den kleinen Anker K an. Der Hauptstrom wird in dieser Weise bei I geschlossen, geht von der kleinen Batterie O durch K zu den Electromagneten L und N. Durch L wird bei jedem Stromschluss ein Zahn des Zahnrades R ausgelöst und dadurch die Senkung des mit einem

Fig. 2.



Bleistifte versehenen Gewichtes P bewirkt; durch N wird der Sperrhaken des Pyrheliometers gehoben, wodurch die Umdrehung desselben erfolgt.

2. Einige Beobachtungsresultate.

Während des Sommers 1887 führte ich an der Westküste Schwedens, während des Sommers 1888 auf einer kleinen Insel Yxelö (58° 56′ Breite, 35° 40′ Ost von Ferro) an der Ostküste Schwedens Bestimmungen der Sonnenstrahlung aus. Wegen gewisser Fehler, die ich erst zu spät entdeckte, glaube ich, das Beobachtungsmaterial von 1887, welches auch nur Vorversuche enthielt, ausser Rechnung lassen zu müssen. Das Material vom Sommer 1888 habe ich dagegen einer genaueren Untersuchung unterworfen, um die Beziehung zwischen atmosphärischer Schichtendicke und Stärke der Sonnenstrahlung in unserer Gegend unter normalen Verhältnissen zu bestimmen. Das Registririnstrument war an dem höchsten Punkte der Insel (ca. 35 m über dem Meeresspiegel) aufgestellt. Die Tage, an welchen die Atmosphäre so rein und unveränderlich ist, dass man die Beobachtungen der Sonnenstrahlung zu einer genaueren Berechnung benutzen kann, sind, wie bekannt, sehr selten. Hr. Crova in Montpellier, der gleichfalls in der letzten Zeit mit der Registrirung der Sonnenstrahlung vermittelst eines von ihm construirten thermo-electrischen Apparates beschäftigt war, findet, dass nur ca. 1,9 Proc. von allen Tagen von dieser Beschaffenheit ist.[1])

Für den oben erwähnten Zweck dürfen nur solche Tage in Betracht kommen, während welcher die Registrirung Vor- und Nachmittag ziemlich ununterbrochen erfolgte und an welchen die Strahlung für dieselbe Sonnenhöhe wenigstens annäherungsweise gleich war. Dies ist nämlich eine nothwendige, wenn auch nicht hinreichende Bedingung der Unveränderlichkeit der Atmosphäre. Unter solchen Umständen darf es nicht auffallen, dass ich nur an zwei Tagen, nämlich am 18. und 19. Juli, brauchbares Beobachtungsmaterial gefunden habe. Für die an diesen Tagen registrirten Curven habe ich mehreremal die jeder Stunde entsprechenden Tan-

1) Crova, Ann. de chim. et de phys. **14**. p. 541. 1888.

genten bestimmt. Am 19. Juli wurde eine Bestimmung der Constante C des Registrirapparates ausgeführt und aus dem Mittel der Bestimmungen der Tangenten sind dann die Werthe der Strahlungsintensität für jede Stunde berechnet. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Berechnung. Die Sonnenhöhe ist aus der gewöhnlichen Formel:

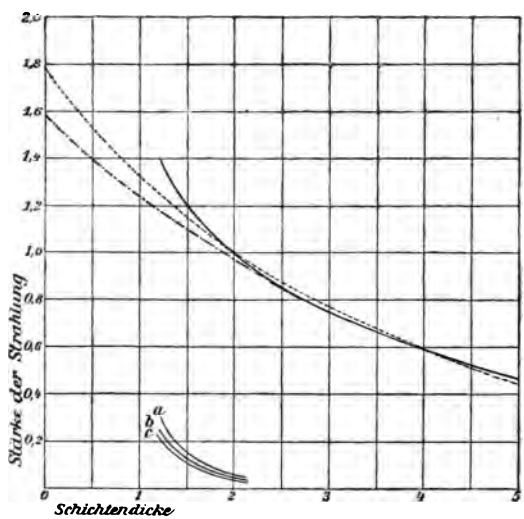
$$\sin h = \sin\lambda \sin\delta + \cos\lambda \cos\delta \cos t$$

berechnet. Die Schichtendicke ist nach Lambert gegeben.

Tabelle 1.

Stunde		Schichtendicke	18. Juli		19. Juli		Mittel. Vor- und Nachm. 19. Juli
Vorm.	Nachm.		Vorm.	Nachm.	Vorm.	Nachm.	
5	7	4,75	0,54	0,47	0,51	0,48	0,495
6	6	3,09	0,72	0,72	0,73	0,77	0,750
7	5	2,26	0,89	0,89	0,89	0,98	0,935
8	4	1,80	—	1,07	1,02	1,09	1,055
9	3	1,53	—	1,16	1,20	1,20	1,200
10	2	1,38	—	1,25	1,28	1,30	1,290
			1,27[1]				
11	1	1,29	—	1,31	1,36	1,34	1,350
12	—	1,26	1,35	—	1,36	—	1,360

Fig. 3.



Am 18. Juli zwischen 8—10 Uhr war der Himmel nicht ganz frei von Wolken, in der übrigen Zeit erfolgte jedoch die Registrirung ohne Störung. Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Tagen, sowie auch die Uebereinstimmung zwischen Vor- und Nachmittag

1) Um $10^1/_2$ Uhr vorm.

ist sehr gut. Daher habe ich die Bestimmungen vom 18. Juli nur als eine Controle betrachtet und werde im Folgenden nur die Bestimmungen vom 19. Juli als die vollständigsten näher behandeln. Auf Fig. 1, 4 findet man eine kleine Reproduction der am 19. Juli registrirten Curve[1]), auf Fig. 3 (die ununterbrochene Curve) ist der entsprechende Verlauf der Strahlung dargestellt; als Abscissen sind die Schichtendicken der Atmosphäre, als Ordinaten die Stärke der Strahlung aufgezeichnet. Die meteorologischen Verhältnisse während dieses Tages sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

Tabelle 2.

Stunde	Wind	Luftdruck mm	Spannung des Wasserdampfes mm
10 vorm.	N. Frisch	751,0	9,5
1 nachm.	N. Frisch	751,0	8,0
5 nachm.	N. Frisch	750,5	8,4
8 nachm.	Stille	750,0	8,6

3. Beziehung zwischen Schichtendicke und Strahlung der Sonne.

1. Wie längst bekannt, hat das einfache Absorptionsgesetz:

$$i = Ap^d$$

keine vollständige Gültigkeit für die Sonnenstrahlung, weil die Absorption der Atmosphäre eine auswählende ist. Dementsprechend müssen wir die durchgehende Wärme:

$$i = \Sigma Ap^d$$

setzen. Trotzdem dürfte es von besonderem Interesse sein, zu untersuchen, in wie weit die Absorption der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre durch die erste einfache Gleichung ausgedrückt werden kann. Um die Vertheilung der Sonnenstrahlung an der Erdoberfläche beurtheilen zu können, ist es nämlich wichtig, eine allgemein gültige, wenn auch empirische Formel zu finden, nach welcher sich diese Vertheilung unter verschiedenen Umständen berechnen lässt. Von den vielen Relationen, die man in dieser Hinsicht aufgestellt hat, ist wohl die oben erwähnte eine der einfachsten

1) Fig. 1 ist nach einer Photographie des Intrumentes und der Originalcurve reprroducirt.

und, so viel ich weiss, die einzige, welche bis jetzt als Grundlage für eine Berechnung der Vertheilung der Sonnenstrahlung an der Erdoberfläche in verschiedenen Jahreszeiten angewandt ist. Diese für viele Fragen wichtige, übrigens sehr mühsame Berechnung ist neulich von Hrn. A. Angot[1]) ausgeführt, und zwar für verschiedene Werthe der Constante p. Die Beobachtungen an den verschiedenen Orten müssen jetzt entscheiden, welchen Werth man p am Besten zu geben hat, und mit welcher Genauigkeit die Rechnung und die Erfahrung miteinander übereinstimmen.

Dass die vorliegenden Bestimmungen nicht in vollständiger Uebereinstimmung mit dem einfachen Absorptionsgesetze sind, ist leicht einzusehen. Wenn wir nämlich die Constanten A und p aus dem unteren Theil der Curve berechnen, so geben diese Constanten für kleinere Schichtendicke einen Werth der Intensität der Sonnenstrahlung, der viel zu klein ist. So ist z. B. die in der Fig. 3 mit $-\cdot-\cdot-\cdot-$ bezeichnete Curve aus den Werthen $m = 3$, $i = 0{,}76$ und $m = 5$, $i = 0{,}47$ berechnet, woraus sich ergibt $A = 1{,}56$ und $p = 0{,}786$. Dieses Resultat stimmt mit den meisten älteren Bestimmungen überein und folgt unmittelbar aus der Thatsache, dass die atmosphärische Absorption eine auswählende ist. Die mit ..... bezeichnete Curve ist mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, wodurch ich $A = 1{,}78$, $p = 0{,}76$ gefunden habe. Der grösste Unterschied zwischen Beobachtung und Berechnung ist hier ungefähr 6 Proc. In manchen Fällen, besonders für gewisse meteorologische Fragen, dürfte diese Uebereinstimmung wohl genügend sein; es ist jedoch dabei zu bemerken, dass wir hier die beiden Grössen A und p durch Beobachtungen bestimmt haben. Wenn wir dagegen A als eine für alle Bestimmungen gemeinsame Constante annehmen, so wird natürlich die Uebereinstimmung viel schlechter.

2. Wie schon gesagt, müssen die Variationen der Sonnenstrahlung durch eine Reihe von Termen ausgedrückt werden. In seiner grossen Arbeit „Researches on solar heat" hat Hr. Langley den Durchlässigkeitscoëfficienten p für ver-

1) A. Angot, Ann. du Bureau central météorologique de France (1) p. 120. 1883 u. Journ. de Phys. (2) 5. p. 1. 1886 (Auszug).

schiedene Wellenlängen des Sonnenspectrums bestimmt.[1]) Die Werthe von p wachsen stetig mit zunehmender Wellenlänge von 0,4, bis 0,9, und die Durchlässigkeit der Atmosphäre scheint also mit der Wellenlänge zuzunehmen. Hr. Langley hat auch die spectrale Vertheilung der Energie ausserhalb der Atmosphäre bestimmt und (l. c. p. 144) durch drei Curven dargestellt, von welchen die eine den grössten, die andere den kleinsten möglichen Werth der Sonnenenergie darstellt, und die dritte das Mittel aus den beiden ersten, also den wahrscheinlichsten Werth repräsentirt (in der Tafel von Langley mit III bezeichnet). Durch diese Daten ist es jetzt möglich, beliebig viele Glieder in der allgemeinen Formel der Sonnenstrahlung anzugeben.

Für diesen Zweck habe ich die ganze Sonnenenergie in zwölf gleiche Theile getheilt und für jeden von diesen den mittleren Durchlässigkeitscoëfficienten aus der Tabelle 6, p. 25 und aus der Tabelle 123, p. 151 der oben angeführten Arbeit von Langley durch graphische Interpolation ermittelt. Unter Benutzung dieser Werthe habe ich die Strahlung i bei verschiedener Schichtendicke nach der Formel:

$$i = \frac{A}{12} \sum_{n=1}^{n=12} p_n^d$$

berechnet. Wenn wir A[2]) aus dieser Formel für einen bestimmten, dem unteren Theil der beobachteten Curve entnommenen Werth der Strahlung i berechnen, so stimmen für niedrige Sonnenhöhen die berechneten und beobachteten Werthe der Strahlung ganz gut überein, für grössere Sonnenhöhen dagegen steigt die beobachtete Curve viel steiler aufwärts als die berechnete.

Eine gute Uebereinstimmung meiner Beobachtungen mit denjenigen von Langley war natürlich nicht zu erwarten, da sie unter ganz verschiedenen atmosphärischen Verhältnissen

1) Langley, Professional papers of the signal service Nr. 15, 1884.

2) Die Werthe von A, welche wir in dieser Weise erhalten haben, sind nicht besonders gross. Dass Langley einen so hohen Werth, nämlich 3 Calorien, für die Solarconstante bekommen hat, beruht nicht so sehr auf einer abweichenden Form der Absorptionscurve, als vielmehr auf dem sehr hohen Werth der Gesammtstrahlung, den er unter den günstigsten atmosphärischen Verhältnissen, unter welchen er arbeitete, bekommen hat. So findet er z. B. bei einer Schichtendicke = 1 für Mt. Whitney $i = 1{,}9$ und für Lone Pine $i = 1{,}75$ (l. c. p. 120).

schiedene Wellenlängen des Sonnenspectrums bestimmt.[1]) Die Werthe von p wachsen stetig mit zunehmender Wellenlänge von 0,4, bis 0,9, und die Durchlässigkeit der Atmosphäre scheint also mit der Wellenlänge zuzunehmen. Hr. Langley hat auch die spectrale Vertheilung der Energie ausserhalb der Atmosphäre bestimmt und (l. c. p. 144) durch drei Curven dargestellt, von welchen die eine den grössten, die andere den kleinsten möglichen Werth der Sonnenenergie darstellt, und die dritte das Mittel aus den beiden ersten, also den wahrscheinlichsten Werth repräsentirt (in der Tafel von Langley mit III bezeichnet). Durch diese Daten ist es jetzt möglich, beliebig viele Glieder in der allgemeinen Formel der Sonnenstrahlung anzugeben.

Für diesen Zweck habe ich die ganze Sonnenenergie in zwölf gleiche Theile getheilt und für jeden von diesen den mittleren Durchlässigkeitscoëfficienten aus der Tabelle 6, p. 25 und aus der Tabelle 123, p. 151 der oben angeführten Arbeit von Langley durch graphische Interpolation ermittelt. Unter Benutzung dieser Werthe habe ich die Strahlung i bei verschiedener Schichtendicke nach der Formel:

$$i = \frac{A}{12} \sum_{n=1}^{n=12} p_n^d$$

erechnet. Wenn wir A[2]) aus dieser Formel für einen beimmten, dem unteren Theil der beobachteten Curve entmenen Werth der Strahlung i berechnen, so stimmen iedrige Sonnenhöhen die berechneten und beobachteten e der Strahlung ganz gut überein, für grössere Sonnen- steigt die beobachtete Curve viel steiler auf- chnete.

ereinstimmung meiner Beobachtungen mit war natürlich nicht zu erwarten, da en atmosphärischen Verhältnissen

papers of the signal service Nr. 15, 1884.
wir in dieser Weise erhalten haben, angley einen so hohen Werth, nte bekommen hat, beruht nicht r Absorptionscurve, als vielmehr mtstrahlung, den er unter den n, unter welchen er arbeitete, ner Schichtendicke = 1 für Mt. 1,75 (l. c. p. 120).

ausgeführt sind. Was aber besondere Aufmerksamkeit verdient, ist, dass die beiden Curven Langley's keine Rechenschaft von der starken Zunahme der Sonnenstrahlung bei kleinerer Schichtendicke geben. Dies scheint deutlich darauf hinzuweisen, dass es einen sehr weiten Spectralbezirk von starker und umfassender Absorption gibt, für welchen die Durchlässigkeitscoëfficienten p von Langley nicht gelten.

Dass dies Gebiet nicht in dem Spectralbezirk liegt, für welchen Langley genauere Bestimmungen der Coëfficienten ausgeführt hat, ist leicht einzusehen. Bekanntlich geht aus spectralanalytischen Beobachtungen hervor, dass es schon in den sichtbaren Theilen des Spectrums Linien von atmosphärischem Ursprunge gibt; für diese gelten natürlich die Coëfficienten Langley's nicht, welche eine continuirliche Abnahme der Absorption gegen Roth zeigen. Die Breite dieser Linien ist aber so unbedeutend, dass sie im Verhältniss zu der Gesammtstrahlung hier vernachlässigt werden können. Die Linien im Ultraroth, welche Langley gefunden hat, sind von viel grösserer Breite, und einige von diesen dürften wahrscheinlich, wenn sie atmosphärischen Ursprungs sind, zu den starken Variationen der Sonnenstrahlung bedeutend beitragen.

Um die wahre Ursache dieser Variationen zu finden, müssen wir jedoch, glaube ich, zur äussersten Grenze des Sonnenspectrums gehen; es lässt sich nämlich zeigen, dass das steile Ansteigen der Intensität, welches ich beobachtet habe, und das man auch in vielen anderen Beobachtungen wiederfindet, durch die Absorption der Kohlensäure erklärt werden kann. Einerseits habe ich nämlich in einer früheren Arbeit[1]) gezeigt, dass gerade in den äussersten Theilen des Sonnenspectrums die Kohlensäure eine sehr kräftige Absorption ausübt, andererseits hat Hr. Lecher schon gezeigt, dass eine Schicht von 1,05 m Kohlensäure 13 Proc. der Sonnenstrahlung bei einer atmosphärischen Schichtendicke von 1.2 noch absorbirt[2]). Es ist diesen Thatsachen zufolge

1) K. Ångström, Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar **15.** Nr. 9. 1889 u. Wied. Ann. **39.** p. 267. 1890.

2) Lecher, Sitzungsber. der Akad. d. Wissens. **82.** 2. Abth. p. 851. 1881; (in Auszug) Wied. Ann. **12.** p. 467. 1881.

und mit Hülfe meiner Bestimmungen über die Absorption der Kohlensäure bei verschiedener Dicke auch möglich, innerhalb gewisser Grenzen die Wärmemenge der Sonnenstrahlung, die in das Absorptionsgebiet der Kohlensäure fällt, anzugeben.

In meiner oben erwähnten Arbeit findet man in den Tabellen 1—3 die soeben erwähnte Absorption der Kohlensäure bei verschiedener Dicke und für verschiedene spectrale Vertheilung der ursprünglichen Wärmeintensität. Die Curven, welche diesen Beobachtungen entsprechen, befolgen im allgemeinen nicht das einfache Absorptionsgesetz; die Absorption innerhalb des Absorptionsbandes der Kohlensäure ist also eine auswählende. Wenn man aber die Verhältnisse, nachdem die Strahlung durch eine Kohlensäureschicht von 0,5 m Dicke gegangen ist, also nur die oberen Theile der Curven in Betracht zieht, so wird die Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen und dem einfachen Absorptionsgesetze sehr gut. Man kann also wenigstens als erste Annäherung das Absorptionsgesetz hier anwenden, jedoch nicht, wie es gewöhnlich bei solchen Rechnungen geschieht, auf die Gesammtstrahlung, sondern nur auf denjenigen Theil, welcher der Hauptabsorption unterworfen ist. Ich habe also die Durchlässigkeitscoëfficienten für die oberen Theile der Curven L_1, M_1 und M_2 (siehe meine frühere Arbeit p. 12 der schwedischen, p. 277 der deutschen Ausgabe) nach der Formel:

$$i - c = (I - c)p^d$$

berechnet, wo i die ganze durchgehende Strahlung, I die ganze einfallende und c die Strahlung, welche nicht innerhalb des Absorptionsgebietes der Kohlensäure fällt, bezeichnet; p ist der Durchlässigkeitscoëfficient und d die Schichtendicke der Kohlensäure in Metern bei einem Drucke von 760 mm. Aus diesen Curven habe ich Werthe von p, die zwischen 0,2 und 0,4 liegen, bekommen. Der Unterschied beruht natürlich grösstentheils auf dem Unterschied der ursprünglichen Wärmestrahlung, die in den verschiedenen Curven ganz verschieden ist.

Da ich gefunden habe, dass die Kohlensäureabsorption, nachdem die Strahlen zuerst durch eine Schicht von Kohlen-

gebung proportional setzen zu können, also für die erste Platte während der Zeit t:

$$= a W \frac{\Theta + \Theta_1}{2} t,$$

so finden wir, dass diese Platte während der Zeit t durch Strahlung die Wärmezufuhr:

$$Qt = W(\Theta_1 - \Theta) + a W \frac{\Theta + \Theta_1}{2} t$$

bekommen hat. Wir haben aber:

$$a W \frac{\Theta + \Theta_1}{2} t = a W \frac{\Theta + \delta + \Theta_1 - \delta}{2} t,$$

also ist die Abkühlnng der beiden Calorimeter während der Zeit t von derselben Grösse. Weil die Temperaturabnahme des zweiten aber $= (\Theta + \delta) - (\Theta_1 - \delta)$ ist, so ist seine Wärmeabgabe:

$$a W \frac{\Theta + \delta + \Theta_1 - \delta}{2} t = W(\Theta - \Theta_1 + 2\delta),$$

und also:

$$Qt = W(\Theta_1 - \Theta) + W(\Theta - \Theta_1 + 2\delta) = 2W\delta,$$

und:

$$Q = \frac{2W\delta}{t}.$$

Wenn der Absorptionscoëfficient der Calorimeterfläche nicht 1, sondern ε ist, so wird:

$$Q = \frac{2W\delta}{\varepsilon t}.$$

Diese Beobachtungsmethode ist für sogenannte absolute Messungen der Wärmestrahlung sehr zweckmässig, theils weil alle Constanten des Apparates leicht zu bestimmen sind, theils weil durch die Versuchsanordnung die Abkühlung des bebeschatteten Calorimeters die des bestrahlten corrigirt, sodass man keine weitere Correction in dieser Hinsicht anzubringen braucht.

Desselben Principes habe ich mich auch zur Construction des selbstregistrirenden Apparates bedient. Die nachstehende Fig. 1 zeigt die Anordnung des zuletzt ausgeführten Instrumentes in ca. $^1/_{13}$ der natürlichen Grösse.[1]) 1 ist das Pyrheliometer. Die oben erwähnten Platten sind hier durch hohle, geschwärzte Kugeln von Kupfer ersetzt, welche durch

1) Von dem Hrn. Mechaniker H. Sandström in Lund angefertigt.

ein Glasrohr miteinander verbunden sind. In diesem Rohre befindet sich ein kleiner Quecksilberindex, welcher durch einen Platindraht mit dem einen Pole eines galvanischen Elementes verbunden ist. 2 ist ein grosser kreisförmiger Schirm, welcher längs zweier in die Richtung der Erdaxe gestellter, eiserner Stangen verschiebbar ist und dadurch an jedem Tage so eingestellt werden kann, dass er den ganzen

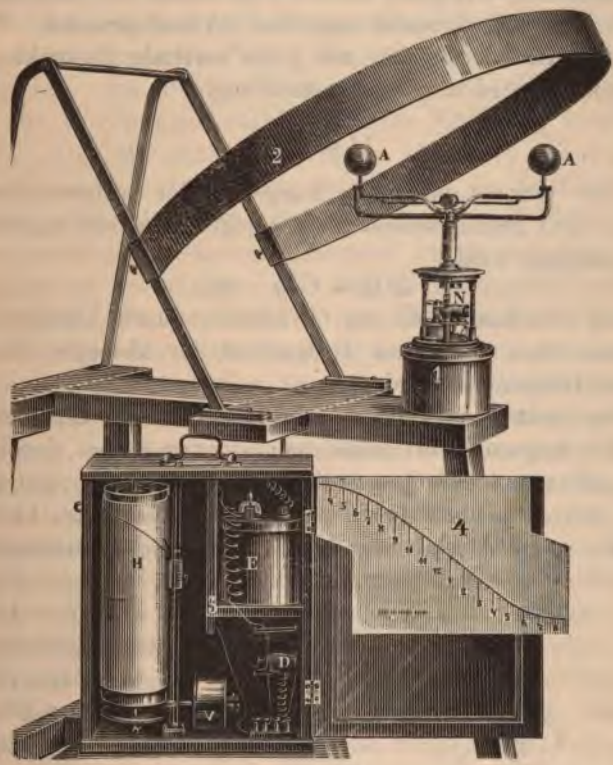


Fig. 1.

Tag die eine der Calorimeterkugeln beschattet. Sobald die andere Kugel durch die Sonnenstrahlen einen bestimmten Temperaturüberschuss (δ) bekommen hat, gelangt der Quecksilberindex in Contact mit einer Platinspitze; infolge dessen wird ein electrischer Strom geschlossen, eine Sperrvorrichtung wird ausgelöst, und durch Vermittelung eines Uhrwerkes

säure von 0,5 m Dicke gegangen sind, annäherungsweise dem Absorptionsgesetze folgt, und dass der Coëfficient p zwischen 0,2 und 0,4 liegt, habe ich die Beobachtungen von Hrn. Lecher benutzt, um die Absorption der Kohlensäure in der Atmosphäre zu berechnen.

Die Versuche von Hrn. Lecher wurden so angestellt, dass er die Absorption der Sonnenstrahlung bei verschiedener Sonnenhöhe durch eine Schicht Kohlensäure von 1,05 m Länge und 760 mm Druck bestimmte. Er hat die Resultate in einer Tabelle[1]) zusammengestellt, indem er die Absorption der Kohlensäureschicht bei verschiedener Sonnenhöhe in Procenten der ganzen Strahlung angegeben hat. Bei grösserer Sonnenhöhe zeigt sich eine ganz bedeutende Absorption; diese nimmt mit sinkender Sonne stark ab und ist schon bei einer Schichtendicke = 3 kaum noch messbar. Obschon die Bestimmungen grosse Schwankungen zeigen, habe ich doch versucht, die Beziehung zwischen der Schichtendicke und der procentischen Absorption durch eine Curve darzustellen. Durch graphische Interpolation wurden die folgenden Zahlen gefunden:

Tabelle 3.

Schichtendicke d	Absorption durch 1 m Kohlensäure c	Intensität der Sonnenstrahlung i
1,2	13 Proc.	1,40
1,7	6 „	1,11
2,2		0,95

Die in der Tabelle [illegible] führten Werthe der I[illegible] der Sonnenstrahlung s[illegible] der Curve, Fig. 3, [illegible] Hieraus können wir [illegible] der Annahme, [illegible] Durchlässigkeitscoëff[illegible] der Kohle- [illegible] Wärmemenge B be[illegible] welche [illegible] tendicke innerhalb [illegible] ›rptio[illegible] fällt. Es ist näml[illegible]

In der folge[illegible] die Werthe von [illegible] verschiedene We[illegible]

1) Lecher, Si[illegible]

Was nun den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre betrifft, so sind zwar zahlreiche Bestimmungen hierüber an der Erdoberfläche von verschiedenen Forschern ausgeführt, die Beobachtungsfehler bei diesen Bestimmungen sind indess im allgemeinen gross. Wenn wir nur die letzten Untersuchungen, in welchen genauere Methoden angewandt sind, in Betracht ziehen, so finden wir Werthe des Kohlensäuregehaltes, welche im allgemeinen zwischen 0,02 und 0,04 Proc. liegen. Die neuesten Bestimmungen von Muntz und Aubin[1]) geben im allgemeinen niedrige Werthe, nämlich für Vincennes 0,0284, für Cap Horn 0,0256, für das Atlantische Meer 0,0270. Für die schwedische Ostküste (Waxholm) hat Hr. Dr. Selander[2]) als Mittel aus 263 Bestimmungen 0,0303 gefunden (mit Anwendung der Methode von Pettenkofer).

Wenn wir also den ungefähren Kohlensäuregehalt an der Erdoberfläche ziemlich gut kennen, so wissen wir dagegen sehr wenig von der Ausbreitung der Kohlensäure in den oberen Luftschichten. Hierüber gibt es nur wenig zuverlässige Beobachtungen. Muntz und Aubin haben den Kohlensäuregehalt auf dem Pic du Midi (Pyrenäen, Höhe 2877 m) gleich 0,0286 gefunden; bei der Expedition nach Mount Whitney (Californien, Höhe 3530 m) wurden auch einige Bestimmungen des Kohlensäuregehaltes gemacht, welche als Mittel 0,0194 Proc., also einen sehr niedrigen Werth ergaben.[3]) Durch diese letzten Bestimmungen wird es sehr wahrscheinlich, dass der procentische Kohlensäuregehalt der Atmosphäre mit der Höhe abnimmt. Wenn dieser Gehalt schon im ersten Drittel der Atmosphäre von 0,030 bis 0,025 auf 0,02 abnimmt, so ist es wohl wahrscheinlich, dass der durchschnittliche Werth des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre unter 0,02 Proc. liegt, also den Werth 0,03 nicht erreichen wird.

---

1) Muntz u. Aubin, Compt. rend. **92**. p. 1229. 1881; **93**. p. 797. 1881; **96**. p. 1793. 1883 und **98**. p. 487. 1884.

2) „Luftundersökningar vid Vaxholms fästning 1885—1886", Inaug.-Diss. Stockholm 1887.

3) Muntz u. Aubin, Professional papers of the signal service Nr. 15, p. 208. 1884.

Hieraus folgt, dass wir die möglichen Werthe des Durchlässigkeitscoëfficienten der Kohlensäure für die Sonnenstrahlung, die zu uns gelangt, auf 0,2—0,3 beschränken müssen. Dies ist der Durchlässigkeitscoëfficient, wenn die Schichtendicke in Metern ausgedrückt ist; wenn wir aber die Kohlensäureschicht, die in einer Atmosphäre enthalten ist, als Einheit nehmen, finden wir den entsprechenden Coëfficienten p_1

für $L = 1{,}25$: $\quad (p)^{1{,}25} = (0{,}2)^{1{,}25} = p_1 = 0{,}134,$

und für $L = 1{,}67$: $\quad (0{,}3)^{1{,}67} = p_1 = 0{,}134.$

Als Resultat dieser Betrachtung folgt also, dass ein beträchtlicher Theil der Sonnenstrahlung bei grosser Sonnenhöhe in den Spectralbezirk der Kohlensäureabsorption fällt, dass ferner bei einer Schichtendicke von 1,2 zwischen 0,22 und 0,26 Calorien oder 15,8—18,6 Proc. der ganzen Strahlung diesem Gebiete angehören kann, und dass dieser Theil der Strahlung besonders stark absorbirt wird, indem der Durchlässigkeitscoëfficient um 0,134 liegt, also bedeutend kleiner ist als der kleinste von Langley angegebene.

Es ist jetzt zu zeigen, wie weit die oben gefundenen Resultate mit unseren Beobachtungen über die Sonnenstrahlung übereinstimmen. Wir können dann die Strahlung i bei einer Schichtendicke d durch:

$$i = A_1 p_1^{\,d} + A_2 p_2^{\,d},$$

ausdrücken, in welcher Formel A_1 und p_1 der schwachen Absorption, A_2 und p_2 der starken Kohlensäureabsorption entsprechen; dabei kann p_1 als ein Mittelwerth der Coëfficienten Langley's betrachtet werden. Weil diese Kohlensäureabsorption schon bei einer Schichtendicke von 3 beinahe vollständig vollendet ist, so können wir A_1 und p_1 aus dem unteren Theil der Sonnenstrahlungscurve bestimmen und also die früher angewandten Werthe (s. p. 302) von A_1 und p_1 benutzen. Wenn wir jetzt die oben gefundenen Werthe von p_2 einsetzen, so finden wir:

$$i = 1{,}56 \times 0{,}786^d + 2{,}45 \times 0{,}134^d.$$

Folgende Tabelle dient zur Vergleichung der Beobachtungen und der nach obiger Gleichung berechneten Werthe.

Tabelle 6.

d	i Ber.	i Beob.	Diff.
1,5	1,207	1,21	+0,003
2,0	1,008	1,00	−0,008
2,5	0,870	0,87	−0,000
3,0	0,763	0,76	−0,003
4,0	0,596	0,60	+0,004
5,0	0,468	0,47	+0,002

Die Uebereinstimmung kann wohl als eine vollständige angesehen werden. Es ist also gezeigt, dass das steile Ansteigen der Strahlungsintensität bei grosser Sonnenhöhe, für welches die Durchlässigkeitscoëfficienten Langley's keine Auskunft geben, durch die Kohlensäureabsorption erklärt werden kann.

Wenn wir uns jetzt von dem hier angeführten, leider nur sehr beschränkten Beobachtungsmaterial zu den Bestimmungen der Sonnenstrahlung durch verschiedene andere Forscher wenden, so zeigen sich ganz bedeutende Abweichungen, indem theils die Intensität für dieselbe Sonnenhöhe bedeutende Schwankungen unterworfen ist, theils auch die Krümmung der Intensitätscurve für verschiedene Tage verschieden ist. Das letztere lässt sich auch durch die Kohlensäureabsorption gut erklären. Sobald nämlich der Kohlensäuregehalt, wenn auch nur sehr unbedeutend, wächst, muss die Absorption durch Kohlensäure früher vollendet sein und die von uns beobachtete Strahlungscurve sich besser dem einfachen Absorptionsgesetz anschliessen.[1])

Hiermit will ich jedoch nicht behaupten, dass die Kohlensäureabsorption die einzige Ursache der oben erwähnten Variationen der Sonnenstrahlung ist. In der Atmosphäre gibt es gewiss noch andere veränderliche Bestandtheile, die eine Absorption des ultrarothen Theiles des Sonnenspectrums hervorbringen, z. B. Wasserdampf. Auch die schwache Absorption muss beträchtlichen Veränderungen unterworfen

1) Hr. O. Frölich hält dafür, dass das einfache Absorptionsgesetz für die Sonnenstrahlung vollständig exact ist (Wied. Ann. 30. p. 582. 1887). Wenn es in Berlin so ist, so könnte dies vielleicht erklärt werden durch den grösseren Kohlensäuregehalt, der eine Folge des continentalen Klimas und der Nähe der grossen Stadt ist.

sein. Diese Absorption, welche der von Langley nachgewiesenen entspricht, beruht nämlich wahrscheinlich grösstentheils auf den festen Partikelchen der Atmosphäre. Dies scheint schon aus den Beobachtungen von Langley selbst hervorzugehen und gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die fast ganz vollständige Uebereinstimmung dieser Absorption mit der von mir bei trüben Medien gefundenen.[1]) Auch die Coëfficienten p von Langley lassen sich nämlich ziemlich gut als Functionen der Wellenlänge ausdrücken in der Form:

$$p = e^{-\varkappa \lambda^{-x}},$$

wo λ die Wellenlänge, $\varkappa$ und x Constanten sind.

Ein wichtiger Zweck, welchen man bei Bestimmungen der Veränderungen der Gesammtstrahlung der Sonne verfolgt, ist die Berechnung der sogenannten Solarconstanten oder der Strahlung ausserhalb der Atmosphäre. Eine solche Berechnung der Solarconstanten ist jedoch namentlich aus dem Grunde nicht berechtigt, weil es ohne Zweifel Wärmestrahlen gibt, welche schon in den obersten Schichten der Atmosphäre absorbirt werden. Wenn wir daher die aufgestellte Formel auch nicht benutzen dürfen, um den wahren Werth der Solarconstante zu ermitteln, so können wir doch mit Hülfe derselben den kleinsten Betrag angeben, welchen die zwei Theile — diejenige Strahlung, welche schwach und diejenige, welche von der Kohlensäure stark absorbirt wird — ausserhalb der Atmosphäre haben. Wenn wir $d=0$ setzen, finden wir $i = 4$.

Obschon dieser Werth der Strahlung ausserhalb der Atmosphäre grösser ist, als man bis jetzt für die Solarconstante angegeben hat,[2]) so zweifle ich doch nicht daran, dass der Werth dieser Constanten bedeutend grösser ist, weil es, wie oben gesagt, möglich, ja sogar wahrscheinlich ist, dass es Sonnenstrahlen von bedeutender Stärke gibt, welche niemals zu uns gelangen.[3])

Stockholms Högskolas Fysiska Inst., Juni 1889.

---

1) K. Ångström, Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förhandlingar Nr. 6. p. 385. 1888 und Wied. Ann. **36.** p. 715. 1889.

2) Pouillet hat 1,8, Violle 2,5, Langley 3 gegeben.

3) S. meine vorige Abhandlung p. 27 der schwedischen, p. 292 der deutschen Ausgabe.

VIII. *Ueber die Bewegung von Flüssigkeiten, Wasser und Petroleum, in weiten Röhren; von H. Merczyng.*

1. Hervorragende mathematische Schwierigkeiten hat bis jetzt die endgültige theoretische Lösung des Problems von der Bewegung der Flüssigkeiten in weiten Röhren unmöglich gemacht. Die scharfsinnigen Untersuchungen von Moseley[1]) und Boussinesq[2]) brachten es auch nicht zu allgemein gültigen Resultaten in diesem Gebiet der Hydrodynamik, wie solche durch Neumann's und Poiseuille's Arbeiten für die Bewegung der Flüssigkeiten in capillaren Röhren gegeben sind. Andererseits aber kann man bis jetzt auch aus den zahlreichen experimentellen Untersuchungen, die hauptsächlich zu technischen Zwecken an verschiedenen Wasserleitungen vorgenommen wurden, keine definitiven Schlüsse über diesen Gegenstand ziehen. Die bis jetzt aufgestellten empirischen Formeln kann man in drei Haupttypen sondern:

a) $id = Cv^k$, b) $id = Av^2 + Bv^{3/2}$, c) $id = Av^2 + Bv$,

wobei i der Verlust des hydraulischen Druckes auf die Längeneinheit der horizontalen Röhre, d der Halbmesser der Röhre, v die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeit in einem gegebenen verticalen Schnitt der Röhre ist, A, B, C, k Constanten bedeuten, die jedoch bei einigen Autoren noch vom Halbmesser abhängen.[3])

Die grosse Mannigfaltigkeit der verschiedenen Formeln zeigt schon, dass sie keine wissenschaftliche Bedeutung haben können, wobei noch in Betrachtung zu ziehen ist, dass sehr viele der Formeln aus Beobachtungen an alten Wasser-

1) Moseley, Phil. Mag. **41.** p. 394; **42.** p. 349. 1871.

2) Boussinesq, Mém. présentés par divers savants à l'Acad. des Sciences. **23. 24.** 1877.

3) Die Formeln von St. Venant und die zweite von Darcy gehören z. B. dem ersten Typus, die Formel von Weissbach dem zweiten, die von Prony und die erste von Darcy dem dritten.

leitungen gezogen sind, also solchen, bei welchen der Halbmesser wegen Anhäufung von Ablagerungen keinen constanten, dem theoretischen gleichen Werth hat. Dabei waren alle bisherigen experimentellen Untersuchungen über die Bewegung des Wassers in breiten Röhren ausschliesslich mit Wasser gemacht, sodass in den empirischen Formeln unmöglich der Einfluss der physikalischen Constanten der gegebenen Flüssigkeiten auf das Phänomen sich bemerkbar machen konnte.

2. Theoretisch genommen ist es wahrscheinlich, dass die Umwandlung der potentiellen Energie des Flüssigkeitsdruckes in kinetische bei der Bewegung der Flüssigkeit in der Röhre zu zwei hauptsächlichen Nebenumwandlungen Anregung gibt. Die erste hiervon ist dieselbe, wie bei der Bewegung in capillaren Röhren — es ist die Umwandlung eines Theiles der kinetischen Energie in Wärme, hervorgerufen durch die innere Reibung der einzelnen Schichten der bewegten Flüssigkeit gegeneinander. Wenn wir die Newton'sche Hypothese über die Reibung annehmen, so wäre der Druckverlust diese Ursache analytisch durch einen Ausdruck von der Form $a\eta v$ dargestellt, wo η der Coëfficient der inneren Reibung der Flüssigkeit, v die mittlere Geschwindigkeit, und a eine Constante ist. Zweitens aber gibt die Bewegung der Flüssigkeiten in weiten Röhren noch zu einem anderen Verluste der Energie Gelegenheit: es sind das die Flüssigkeitswirbel. Wenn die inneren Wände der Röhre auch sehr glatt sind, so finden doch immer Wirbel statt, wenn der Durchmesser eine gewisse Grösse überschritten hat. Man kann dies sehr leicht vermittelst eines Versuches mit einer durchsichtigen Glasröhre prüfen, wenn man in das Wasser Holzspäne einstreut. Der Verlust des Flüssigkeitsdruckes durch die Bildung der Wirbel muss aber die Form $\frac{1}{2}mv^2$ haben, oder er muss für die Einheit des Volumens dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit und dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit proportional sein. Ueberhaupt also kann man für den Druckverlust bei der Bewegung der Flüssigkeiten in weiten Röhren die angenäherte Formel annehmen:

(I) $$id = a\eta v + b\delta v^2,$$

wo δ das specifische Gewicht bedeutet, wobei aber die Formel jedenfalls nur als angenähert betrachtet werden kann, da wir die wirklichen Werthe v der Geschwindigkeiten in verschiedenen Punkten eines verticalen Schnittes der Röhre nicht kennen, und sie willkürlich durch das Integral $v = 4/\pi d^2 . \int v d\Omega$, wo $d\Omega$ ein Element des verticalen Schnittes, ersetzen. Die Coëfficienten a und b der Formel (I) stellen dabei Functionen des Halbmessers der Röhre und wahrscheinlich auch des Röhrenmaterials vor.

3. Um die Richtigkeit der Formel (I) zu prüfen, mussten experimentelle Untersuchungen über den Ausfluss durch weite Röhren mit wenigstens zwei physikalisch wo möglich verschiedenen Flüssigkeiten vorgenommen werden. Für die eine Flüssigkeit wurde Wasser, für die andere kaukasisches Petroleum gewählt. Diese letztere Flüssigkeit, von der ich über genügendes Quantum (bis zu 1000 Liter) verfügen konnte, hat das specifische Gewicht 0,822 bei 14° C., der Coëfficient der inneren Reibung ist nach den Bestimmungen von Petroff[1]) für 17,5° C. 0,00019 (Milligramm, Millimeter, Secunde). Der entsprechende Coëficient für Wasser für dieselbe Temperatur ist nach Petroff 0,000105.

Als Röhrenmaterial wurden schmiedeeiserne Gasröhren von drei verschiedenen Calibern angewendet. Die mittleren Durchmesser der Röhre, durch Wägung des die Röhre erfüllenden Wassers bestimmt, waren für die Röhre I 21,2 mm, für II 26,2 mm, für III 45,25 mm.

Die Untersuchungen selbst wurden folgendermassen angestellt. Die zu untersuchende Flüssigkeit (Wasser oder Petroleum) wurde in ein weites und flaches Gefäss von Zink eingegossen, welches mit einer weiten (0,4 m) verticalen Röhre versehen war. Die horizontalen Röhren, in denen man die Bewegung untersuchte, wurden an das verticale Rohr befestigt. Auf diese Weise konnte man mit einer beschränkten Menge von Flüssigkeit (1000 l) Drucke erhalten, für welche die mittlere Geschwindigkeit der Bewegung der Flüssigkeit in der horizontalen Röhre bis zu 2 m pro Secunde gesteigert werden konnte.

1) Petroff, Experimentaluntersuchungen über die Reibung der Flüssigkeiten, Petersburg 1886 (russisch).

Der Flüssigkeitsdruck in der Röhre wurde vermittelst piezometrischer Glasröhren bestimmt, welche in solcher Entfernung von der verticalen Röhre in die Wandung der horizontalen Röhren eingesetzt wurden, dass die Flüssigkeit in den letzteren keine Contraction mehr erlitt. Dabei wurde genau darauf geachtet, dass die unteren Enden des Piezometers nicht in die horizontale Röhre hineinragten, damit auf solche Weise nicht besondere Wirbel entständen.

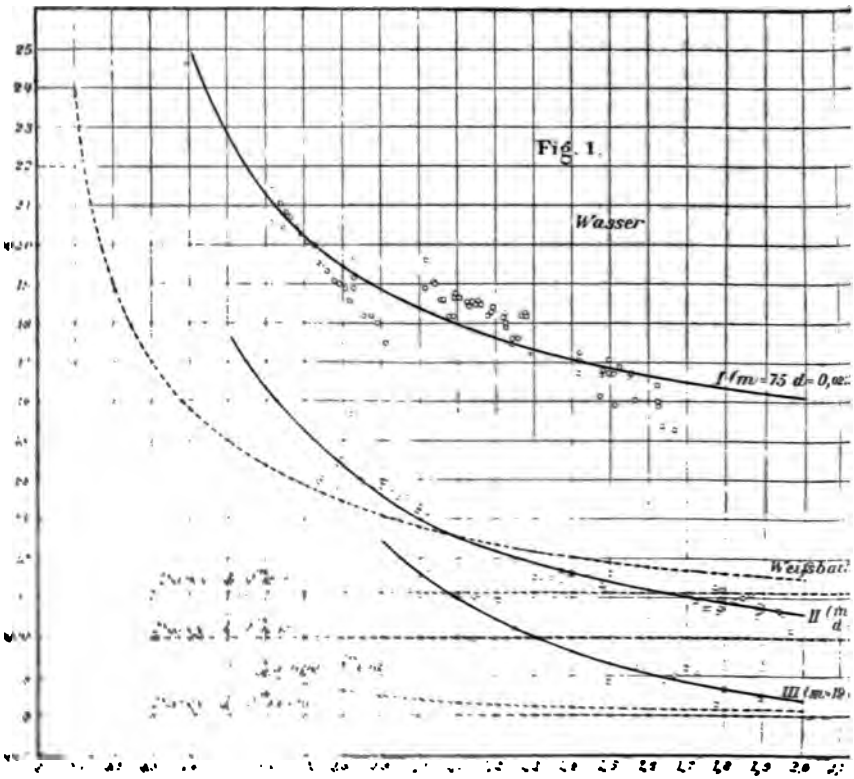
Bei jedem Versuch wurden zwei Bestimmungen vorgenommen. Erstens wurde der piezometrische Druck in der Glasröhre bestimmt, welcher auf Grund der bekannten Länge der horizontalen Röhre den Druckverlust pro Längeneinheit gab. Zweitens wurde die zugehörige mittlere Flüssigkeitsgeschwindigkeit während der Dauer des Versuches (40—80 Secunden) bestimmt, wozu man wiederum zwei Bestimmungen brauchte: der während des Versuches ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge und der zugehörigen Zeit. Vermittelst einer besonderen mechanischen Einrichtung konnte in demselben Augenblick das Secundenchronometer in Gang gesetzt werden, wo der Flüssigkeitsstrahl in ein besonderes calibrirtes Gefäss hineingeleitet wurde. Bei Beendigung des Versuches wurde auf ähnliche Weise die Zeit, wann der Flüssigkeitsstrahl unterbrochen wurde, bestimmt.

Von den vorhergehenden experimentellen Messungen war die Messung der Höhe der Flüssigkeitssäule, die den piezometrischen Druck angab, die schwierigste: das Niveau der Flüssigkeit in der Glasröhre variirte wegen der Existenz der Wirbel in der horizontalen Röhre bis auf $\pm$ 0,5 Proc. der gesammten Höhe. Für einen gegebenen Versuch wurde der Mittelwerth der Ablesungen, corrigirt auf die Capillaritätsconstante des Glases, angenommen.

4. Auf die oben beschriebene Weise war für jeden Versuch die mittlere Geschwindigkeit der Bewegung der Flüssigkeit v und der Druckverlust i pro Längeneinheit der horizontalen Röhre bestimmt. (Die Länge der drei zu den Versuchen gebrauchten Röhren war I. 2402 mm, II. 3035 mm, III. 4266 mm). Aus diesen Daten konnte für jeden Versuch, also für jede gegebene Geschwindigkeit, die Function $A = id/v^2$ bestimmt werden. Wenn die Hypothese I. über den bino-

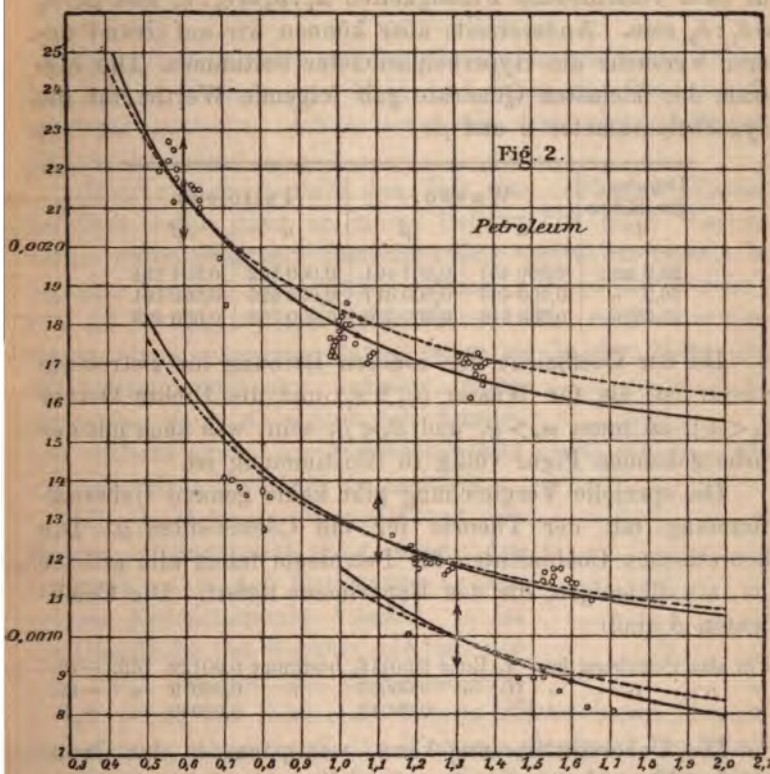
mischen Ausdruck des Druckverlustes mit der Wirklichkeit im Einklang ist, so muss $A = a\eta/v + b\delta$ sein, also die Curve, die die Veränderung A in Function von v vorstellt, muss eine Hyperbel sein, deren Parameter Functionen der Natur der Flüssigkeit und des Röhrendurchmessers sind.

Zur Bestimmung der Form der Abhängigkeit der Function A von v wurden im ganzen 243 Versuche angestellt, davon 145 mit Wasser, 98 mit Petroleum. Wir theilen hier das umfangreiche Zahlenmaterial nicht mit, da dasselbe weit anschaulicher graphisch dargestellt werden kann.



In Fig. 1 (Wasser) sind die Versuche mit Wasser dargestellt. Die Abscissen stellen die mittleren Geschwindigkeiten v in Metern pro Secunde, die Ordinaten die Werthe der Function A, für v in Metern pro Secunde und d in Millimetern ($A = a\eta/v + b\delta$) dar. Auf der Fig. 2

(Petroleum) ist dasselbe für die andere Flüssigkeit geschehen. Die vollen Curven auf beiden Figuren stellen die Hyperbeln dar, welche für jede gegebene Röhre auf Grund der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden.[1])



Der Verlauf der Hyperbeln zeigt, dass diese Function wirklich in den Grenzen des Versuchs den Verlauf des Phänomens darstellen kann, da die einzelnen Abweichungen sich in den Versuchsfehlergrenzen bewegen.

---

1) Die punktirten Curven auf der Figur Petroleum stellen die Wassercurven für dieselben Röhren, nochmals zum Vergleich gezeichnet, dar. Auf der Fig. 1 sind noch die empirischen Curven für Wasser und unsere Röhren nach Weissbach, Darcy und die Curve von Lampe gezeichnet (für Röhrendurchmesser 0,406 m), um zu zeigen, wie dieselben von der Wirklichkeit abweichen.

Die Hypothese kann noch auf eine andere Weise geprüft werden. Wenn wir die Coëfficienten der Veränderlichen v, bez. v^2 in der Formel (1) mit α, bez. β bezeichnen, also $\alpha = a\eta$ und $\beta = b\delta$, so müssen für eine gegebene Röhre und für zwei verschiedene Flüssigkeiten $\alpha_1 : \alpha_2 = \eta_1 : \eta_2$ und $\beta_1 : \beta_2 = \delta_1 : \delta_2$ sein. Andererseits aber können wir auf Grund unserer Versuche die Hyperbelparameter bestimmen. Die Methode der kleinsten Quadrate gab folgende Werthe für die Hyperbelparameter α und β:

Durchm. der Röhre d	Wasser		Petroleum	
	α	β	α	β
21,2 mm	0,000 457	0,001 401	0,000 502	0,001 294
26,2 „	0,000 484	0,000 817	0,000 523	0,000 791
45,25 „	0,000 618	0,000 526	0,000 768	0,000 405

Da der Coëfficient der inneren Reibung für Petroleum grösser ist, als für Wasser ($\eta_2 > \eta_1$) und die Dichte kleiner ($\delta_2 < \delta_1$), so muss $\alpha_2 > \alpha_1$ und $\beta_2 < \beta_1$ sein, was auch mit der vorhergehenden Figur völlig in Einstimmung ist.

Die specielle Vergleichung gibt keine genaue Uebereinstimmung mit der Theorie für die Coëfficienten α. Die theoretischen Coëfficienten für Petroleum fallen alle grösser aus, als diejenigen, die das Experiment liefert. Die Coëfficienten β sind:

Für das Petroleum	ber.	I. Rohr	0,00116,	bestimmt	0,00129,	Diff.	—13,
„ „ „	„	II.	„	0,00063	„	0,00079	„	—11,
„ „ „	„	III.	„	0,00043	„	0,00040	„	+ 3.

Die Uebereinstimmung kann, wenigstens in den Grenzen des Versuches, als eine ziemlich genügende angesehen werden.

Die Abweichung mit einem und demselben Vorzeichen für die Coëfficienten α bei allen Röhren ist vielleicht auf ungenügende Genauigkeit der Bestimmung des Werthes des Coëfficienten der inneren Reibung für kaukasisches Petroleum ($\eta_2 = 0{,}0_3 19$) zurückzuführen.

Für beide Flüssigkeiten werden die Coëfficienten α grösser, die Coëfficienten β kleiner mit dem Röhrendurchmesser.

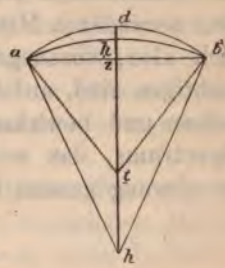
Petersburg, Labor. des Ing.-Inst.

IX. *Inhalt eines Gefässes in verschiedenen Abständen vom Erdmittelpunkte nach Al Khâzinî und Roger Baco;*

von Eilhard Wiedemann.

Mehrfach habe ich auf Beziehungen zwischen den Arbeiten Roger Baco's (sec. XIII) und denen der Araber aufmerksam gemacht. Ich erlaube mir dazu einen weiteren Beitrag zu liefern.

Roger Baco[1]) stellt den Satz auf: Ein mit Wasser gefülltes Gefäss fasst an einem tieferen Ort mehr Wasser, als an einem höheren. Denselben Satz finden wir bereits in der über hundert Jahre früher verfassten Wage der Weisheit von Al Khâzinî[2]) (sec. XII): Flüssigkeiten erfüllen in Gefässen einen grösseren Raum, wenn sie in der Nähe des Weltmittelpunktes sich befinden, einen kleineren, wenn sie weiter von demselben entfernt sind. Als Weltmittelpunkt wird der Erdmittelpunkt betrachtet.



Die beistehende Figur erläutert den Beweis. Befindet sich die Oeffnung des Gefässes ab in der Entfernung hz bez. $\underline{t}z$ vom Erdmittelpunkt h bez. $\underline{t}$, so ist die Oberfläche des Wassers $a\underline{h}b$ bez. adb ein Theil der um den Erdmittelpunkt h bez. $\underline{t}$ mit den Radien ha bez. $\underline{t}a$ beschriebenen Kugeln. Der Beweis schliesst mit den Worten, „so nimmt der Inhalt des Gefässes in verschiedenen Abständen von dem Erdmittelpunkt um den Zwischenraum zwischen zwei Kugelflächen zu".

Auch Roger Baco beweist seinen Satz aus der Kugelgestalt der Wasserflächen, die sich über dem Gefäss erheben, doch ist seine Entwickelung etwas schwerfälliger als die des Arabers. Wir sehen daraus, wie vollkommen er von der Vorstellung der Kugelgestalt der Erde durchdrungen war.

1) Roger Baco, Opus majus. Distinctio III. cap. X ed. Jebb p. 72.
2) ed. Khanikoff, Journ. Americ. Oriental Soc. 6. p. 38. 1857.

X. *Nachtrag zu der Abhandlung: „Ueber die scheinbare Polarität des Lichtes bei den Talbot'schen Linien"; von B. Walter.*

In diesem Aufsatze sind durch ein Missverständniss p. 104 Zeile 19 v. oben hinter den Worten: „gleichfalls in das Minimum hinein" die folgenden Zeilen weggelassen worden:

„Das letztere wird demnach bei dieser Stellung des Plättchens mit grosser Schärfe zu Stande kommen und ebenso natürlich das ganze Talbot'sche Spectrum. Wird das Plättchen dagegen von der Breitseite des Prismas her in den einfallenden Strahl geschoben, so verschieben sich auch jene secundären Minima in entgegengesetzter Richtung, lagern sich also, vorausgesetzt, dass die Grössenverhältnisse die richtigen sind, auf die benachbarten Maxima, verdunkeln die selben und bewirken so das Ausbleiben des Talbot'schen Spectrums, das wohl nicht blos Brewster allein in Verwunderung gesetzt hat."

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1890. ANNALEN № 3.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXIX.

I. *Ueber Ozonbildung an glühenden Platinflächen und das electrische Leitungsvermögen der durch Phosphor ozonisirten Luft;*

von Julius Elster und Hans Geitel.

Bei der Discussion der Resultate unserer Untersuchung, betreffend die Electricitätserregung beim Contact verdünnter Gase mit galvanisch glühenden Drähten [1]) hatten wir auf die von anderen Beobachtern bemerkte Thatsache Bezug genommen, dass die Luft in der Umgebung einer Bunsenflamme oder eines glühenden Platindrahtes sich mehr oder weniger ozonhaltig erweist.[2])

Für die Flamme ist diese ozonisirende Wirkung bekanntlich so auffällig, dass sie mit den einfachsten Mitteln nachgewiesen werden kann; genügt es doch, einen Luftstrom aus feiner Oeffnung durch den Saum einer Bunsenflamme zu treiben, um eine dem Geruchsinn unmittelbar wahrnehmbare Menge Ozon zu erzeugen.[3]) In der Umgebung glühender Metallflächen ist die Wirkung weit weniger hervortretend, ja, wie wir glauben möchten, nicht einmal mit ausreichender Schärfe nachgewiesen.

Es schien uns nicht ohne Bedeutung, mit Sicherheit festzustellen, ob auch in dieser Beziehung, wie bei den electrischen Erscheinungen, ein Parallelismus zwischen den Vorgängen in der Nähe von Flammen mit denen an der Be-

1) J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. **97.** IIa. p. 1175. 1888 u. Wied. Ann. **37.** p. 315. 1889.

2) Vgl. R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **32.** p. 14. 1887.

3) Muspratt, Chemie. Artikel Ozon.

rührungsfläche von Luft und glühenden Körpern vorhanden ist.

Führten uns so die electrischen Processe in den Flammen und der an glühenden Oberflächen erhitzten Luft zu der Untersuchung der gleichzeitigen Ozonbildung, so lag es nahe, einen notorisch ozonbildenden Vorgang, die Oxydation des Phosphors an feuchter Luft, auf seine electrischen Begleiterscheinungen zu prüfen.

Die nachfolgende Mittheilung enthält die Resultate der nach beiden Richtungen geführten Untersuchung.

I. Ozonbildung an glühenden Platinflächen.

Wir verwandten zu unseren Versuchen zuerst den schon früher zu den entsprechenden electrischen Untersuchungen benutzten Paquelin'schen Brenner, eine Hohlkugel aus Platinblech, welche durch die im Inneren erfolgende Verbrennung eines Gemisches von Luft und Benzindampf bis zu heller Gelbgluth erhitzt werden kann. Schwenkt man eine Porzellanschale mit verdünntem Jodkaliumkleister aus und hält dieselbe einige Zeit lang umgekehrt über die glühende Platinkugel, indem man starke Erhitzung möglichst vermeidet, so bemerkt man eine schwache Violettfärbung ihrer Innenfläche. Auf Zusatz einiger Tropfen äusserst verdünnter Lösung von Eisensulfat tritt die blaue Jodreaction lebhaft hervor.

Der Versuch in dieser Form lässt den Einwand offen, dass der in der Luft schwebende Staub bei seiner Verbrennung an der Platinfläche die Ozonbildung bewirken könne.

Um diesem Einwande zu begegnen, haben wir folgende Versuchsanordnung getroffen. Eine Glasröhre mit rechtwinklig umgebogener Spitze *S* war in der Nähe der Biegung zu einer Kugel aufgeblasen, in welcher ein spiralförmig gewundener Platindraht *D* luftdicht eingeschmolzen war. Letzterer konnte durch eine Batterie von drei Zinkkohlenelementen, deren Schliessungskreis einen veränderlichen Widerstand enthielt, bis zur Weissgluth erhitzt werden. Die Spitze *S* tauchte in ein mit verdünntem Jodkaliumkleister halbgefülltes Probirglas ein. Mittelst eines Kautschuckgebläses wurde aus einer als Windkessel dienenden grossen Flasche durch

ein mit Baumwolle dicht gestopftes Rohr ein Luftstrom über *D* geleitet, der alsdann durch den Jodkaliumkleister entwich. Da während der Bewegung der Luft der Glühzustand des Drahtes *D* sank, so mussten Widerstände ausgeschaltet werden, um denselben auf gleicher Höhe zu erhalten. Alsbald zeigte sich die Violettfärbung der in dem Probirglase enthaltenen Flüssigkeit. Entfernte man dasselbe, so konnte man direct durch den Geruch die ausströmende Luft als ozonhaltig erkennen. Eine lebhafte Luftströmung scheint die Menge des gebildeten Ozons wesentlich zu vermehren, und zwar wohl nicht nur wegen Vermehrung des zur Reaction gelangenden Luftquantums, sondern auch wegen der sofortigen Entfernung des Ozons aus dem Bereiche des glühenden Körpers.[1])

II. Das electrische Leitungsvermögen der an Phosphor ozonisirten Luft.

Gemeinsam der den Herd der Ozonentwickelung bildenden äusseren Schicht der Flamme und der Umgebung einer glühenden Metallfläche ist die Nachbarschaft hoher Temperaturen. Ozonbildung unter Ausschluss heisser Gase findet bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft statt. Wir suchten nun festzustellen, ob die in den chemischen Process der Ozonbildung hineingezogene Luft auch bei gewöhnlicher Temperatur ein electrisches Leitungsvermögen annimmt.

Man verschafft sich ein zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen taugliches Phosphorstück am einfachsten in der Weise, dass man in einer unten geschlossenen Glasröhre von ca. 5 mm Weite ein Quantum Phosphor unter heissem Wasser schmilzt, sodass dasselbe eine Säule von etwa 8 cm Länge bildet. Alsdann führt man einen steifen Metalldraht bis auf den Grund des Röhrchens hinab und lässt den Phosphor erkalten. Nach dem Erstarren zieht

1) Anmerkung bei der Correctur: Durch freundliche Mittheilung des Hrn. Prof. E. Wiedemann erhalten wir Kenntniss einer Abhandlung von Dewar (Roy. Inst. 8. Juni 1888 Sep. 3 pp.), in welcher eine Vorrichtung zum Ozonisiren von Sauerstoff durch glühende Platinflächen beschrieben ist.

man die Phosphorstange mit metallischem Kerne mittelst des Drahtes heraus. Dieselbe wird unter Wasser aufbewahrt und ist ohne weiteres zu den zu schildernden Versuchen verwendbar. — Kurze Zeit nachdem man dieselbe aus dem Wasser genommen hat, stellt sich die Ozonbildung an ihrer Oberfläche ein. Ausser durch den Geruch verräth sich dieselbe, wie bekannt, durch das Auftreten eines leichten Nebels, sowie das im Dunkeln wahrnehmbare Leuchten.

Verbindet man die Phosphorstange in diesem Zustande mit irgend einer Art Electroskop, so erkennt man, dass eine dauernde electrische Ladung desselben unmöglich ist, die Wirkung ist fast dieselbe, als ob man eine Flamme von geringer Grösse verwandt hätte. Leitet man dementsprechend das Electroskop zur Erde ab, bringt einen electrisirten Körper in die Nähe der Phosphorstange und hebt nun die Verbindung mit der Erde auf, so tritt sofort ein Ausschlag ein, der anzeigt, dass das Electroskop sich unter dem Einfluss des electrischen Körpers mit gleichnamiger Electricität geladen hat. Die Phosphorstange wirkt also als Collector.

Bei Verwendung eines empfindlichen (Thomson'schen Quadrant-) Electrometers lässt sich dem letzteren Versuche folgende Form geben. Man senkt die mit dem Electrometer verbundene Phosphorstange in das Innere eines isolirten Metall(Weissblech)cylinders ein, der abwechselnd mit den entgegengesetzten Polen einer Säule von wenigen galvanischen Elementen in leitenden Zusammenhang gebracht werden kann. Bei Umkehrung der Ladung des Cylinders kehrt sich der Sinn der Ausschläge des Electrometers (das natürlich vor jeder Umschaltung zur Erde abgeleitet war) ebenfalls um.

Hierbei zeigte sich nun, dass bei Verwendung von Platin und Kupferdrähten als Axe für die Phosphorstange der Ausschlag nach der positiven Seite um einen merklichen Betrag grösser als nach der negativen ausfiel. Leitet man die Blechcylinder zur Erde ab, so nahm demgemäss das Electrometer von selbst eine kleine positive Ladung an, die mit der aus dem Unterschiede der zuvor beobachteten Ausschläge befriedigend übereinstimmte; dieselbe betrug etwa $+\frac{1}{2}$ Daniell.

Es wäre indessen voreilig, hieraus auf die Existenz einer

an der Oberfläche des Phosphors thätigen electromotorischen Kraft zu schliessen. Es ist vielmehr zu bedenken, dass hier die Bedingungen für die Bildung eines Elementes: Metall der Axe — feuchte Phosphorfläche — leitende Luft — Metallcylinder gegeben sind. Lässt man die Phosphoroberfläche direct die Innenwand des Metallcylinders berühren, so schaltet man damit die etwaige electromotorische Kraft: Phosphoroberfläche — leitende Luft aus.

Wir beobachteten bei dieser Anordnung in der That ebenfalls eine positive electromotorische Kraft, die allerdings um einen sehr kleinen Betrag (etwa $^1/_8$ Dan.) geringer erschien, als die zuvor gemessene. Ersetzt man den Kupfer- oder Platindraht der Axe des Phosphorstücks durch einen Zinkstreifen, so ergibt sich eine negative electromotorische Kraft. Jetzt war dieselbe etwa um den oben genannten Betrag grösser, wenn der Phosphor die Innenwand des Weissblechcylinders berührte, als wenn er frei in demselben schwebte. Man sieht, dass jene electromotorische Kraft wesentlich von der Natur des Metalles abhängt, welches die Axe des Phosphors bildet. Sie stimmt im Vorzeichen mit der des Elements, gebildet aus dem Kerne des Phosphors, der feuchten Oberfläche des letzteren und dem Metall des Weissblechcylinders überein. Doch scheint die Einschaltung einer Luftschicht zwischen Phosphor und Metallcylinder eine geringe Steigerung der electromotorischen Kraft in positivem Sinne zu bewirken. Wir glauben indessen, dass die Versuchsbedingungen nicht rein genug herzustellen sind, um einen Schluss auf die Existenz einer eigenen electromotorischen Kraft des Ozonisirungsprocesses völlig sicher zu machen.[1])

Wir untersuchten ferner, ob die durch Contact mit dem Phosphor leitend gewordene Luft einen Unterschied des Verhaltens gegen positive und negative Electricität zeigte, d. h. ob derselben ein unipolares Leitungsvermögen zukommt, wie es die mit glühenden Körpern zusammengetroffenen Gase aufweisen. Es gelang uns nicht, ein solches Verhalten zu

1) Ein Beweismittel für oder wider die Theorie der atmosphärischen Electricität von C. Wurster (Meteorolog. Zeitschr. Jahrg. IV. Literaturbericht [35]) kann also aus diesem Versuche nicht entnommen werden.

finden, positive wie negative Ladungen gleicher Grösse entweichen von feuchten Phosphorflächen in nahe gleicher Zeit, bezw. werden von ihnen in nahe gleichen Zeiten aufgenommen.

Vor kurzem hat Giese[1]) eine Erscheinung beschrieben, die für das electrische Leitungsvermögen der Flammengase bezeichnend genannt werden muss. Giese umgab eine isolirte Flamme mit einem Metall- (Weissblech-) cylinder, in welchem coaxial ein aus Draht gebildeter Ring ausgespannt war. Letzterer stand durch eine Oeffnung der Cylinderwand mit einem Electrometer in leitender Verbindung. Wurde die Flamme durch eine vielpaarige Säule geladen, so zeigte das letztere einen grösseren Ausschlag an, wenn der umgebende Cylinder zur Erde abgeleitet war, als wenn er mit der Flamme auf gleichem Potential gehalten wurde.

Die Erscheinung kann wohl nicht anders gedeutet werden, als dass die Electricität von der Flamme aus durch electrisirte Theilchen übertragen wird, die der Richtung der Kraftlinien folgen und deren Geschwindigkeit mit Steigerung des Potentialgefälles zunimmt.

Wir haben den Versuch in der Art etwas abgeändert, dass wir den Radius des Cylinders unendlich gross nahmen. Wir verwandten einen ebenen Weissblechschirm von 13 cm Breite und 16 cm Länge, parallel und sehr nahe demselben war ein mit dem Electrometer verbundenes gerades Kupferdrahtstück von gleicher Länge aufgestellt und in 10 bis 15 cm Entfernung die isolirte Leuchtgasflamme. Auch bei dieser Anordnung erfolgte ein weit grösserer Ausschlag des Electrometers, wenn bei geladener Flamme der Schirm zur Erde abgeleitet war, als wenn er mit der Flamme gleiche Spannung hatte; die Einströmung in den Draht erwies sich im ersten Falle etwa zehnmal so stark, als im zweiten. Wir benutzten als Electricitätsquelle eine Batterie von 30 bis 50 kleinen Zink-Wasser-Platinelementen. Die beschriebene kleine Abänderung des Versuches ermöglicht es, durch Verschieben des isolirten Paralleldrahtes die Stellung zu finden, für welche die Erscheinung am deutlichsten hervortritt.

Nachdem die Versuche an der Flamme das von Giese

1) W. Giese, Wied. Ann. 38. p. 403. 1889.

gefundene Verhalten bestätigt hatten, ersetzten wir dieselbe durch das Phosphorstück. Auch hier beobachteten wir die gleiche Erscheinung, die Ausschläge des Electrometers in gleichen Zeiten fielen grösser aus, wenn der Blechschirm abgeleitet, als wenn er isolirt und mit der geladenen Phosphorstange leitend verbunden war. Setzt man den in einer bestimmten Zeit (ein bis drei Minuten) erfolgenden Ausschlag bei der ersteren Stellung gleich Eins, so ergaben sich bei verschiedenen Abständen und Ladungen der Phosphorstange als Maass der Einströmung für die zweite Stellung folgende Werthe: 0,36 0,23 0,41 0,40.

Es verhält sich demnach die durch die Oxydation des Phosphors veränderte Luft in ihrem electrischen Leitungsvermögen wie die eine Flamme einhüllenden Gase.

III. Controlversuche.

Durch die im Vorigen beschriebenen Versuche dürfte zwar als nachgewiesen gelten, dass die Art der electrischen Wirkung eines in Oxydation begriffenen Phosphorstückes im wesentlichen mit der einer Flamme übereinstimmt, indessen ist nicht zu ersehen, welchen Antheil die Begleiterscheinungen der Oxydation, nämlich das Vorhandensein von Nebel und Ozon, sowie die Lichtentwickelung an dem Zustandekommen des electrischen Leitungsvermögens haben können. Wir stellten daher noch mehrfach Controlversuche an, um diese Einflüsse nach Möglichkeit zu trennen.

Die Oxydation des Phosphors und alle oben genannten Begleiterscheinungen werden bekanntlich durch die Anwesenheit von Spuren Terpentinöldampfes unterdrückt. Zugleich erlischt, wie zu erwarten war, das electrische Leitungsvermögen der umgebenden Luft. Wir führten die mit dem Electrometer verbundene Phosphorstange in den oben beschriebenen isolirten Metallcylinder ein. Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass eine electrische Ladung desselben sich auf die thätige Phosphorstange übertrug, senkten wir, ohne den Phosphor oder den Cylinder zu berühren, einen mit Terpentinöl getränkten Wattebausch ein. Die nun erfolgenden geringen Schwankungen der Electrometernadel, die nicht einmal hinsichtlich des Vorzeichens mit den zu erwartenden

Ablenkungen übereinstimmten, charakterisirten sich deutlich als Störungen. In gleicher Weise macht ein die Phosphorfläche treffender, aufsteigender Leuchtgasstrom die Electricitätsübertragung unmöglich.

Hieraus dürfte hervorgehen, dass dieselbe in der That als Begleiterscheinung der Oxydation aufzufassen ist.

Die Anwesenheit fertig gebildeten Ozons genügt nicht, um die Luft electrisch leitend zu machen.[1]) Ein in ein oben offenes Glasrohr eintauchender Platindraht behielt eine electrische Ladung bei, wenn von unten her stark ozonhaltiger Sauerstoff (dargestellt durch Electrolyse abgekühlter, verdünnter Schwefelsäure) eingeleitet und die mit Schwefelsäure benetzte Innenwand des Röhrchens mit der Erde verbunden wurde.

Die fernere Nebenerscheinung, deren Einfluss zu untersuchen war, ist die Entstehung eines Nebels (von salpetrigsaurem Ammoniak)[2]) in der Nähe der Phosphorstange. Derselbe lässt sich auf keine Weise ausschliessen, ohne dass zugleich die Ozonbildung unterdrückt wird. In ruhiger Luft bildet derselbe einen Strom, der an der vertical aufgehängten Phosphorstange herabsinkt und eine die Verlängerung derselben bildende Säule darstellt. Wurde nun der Phosphor electrisirt, ihm gegenüber eine Metallfläche isolirt und mit dem Electrometer verbunden aufgestellt, so zeigte sich der Ausschlag desselben nicht merklich davon abhängig, ob der Nebel frei hinunterfiel oder ob Theilchen desselben die Platte trafen. Ja sogar ein zwischen Phosphorstange und Platte hindurchgetriebener Leuchtgasstrom hinderte die Uebertragung kaum, so lange er den Phosphor nicht selbst traf. Geschah das letztere, so erlosch dieselbe zugleich mit dem Leuchten und der Ozonbildung.

Da die Nebelbildung auf die Entstehung eines Ammoniaksalzes zurückgeführt wird, so war zu erwarten, dass künstlich hergestellte Nebel von Ammoniaksalzen ebenfalls nur geringe Electrictätsmengen übertragen würden. Wir umgaben einen mit Salzsäure getränkten Wattebausch mit

1) Auch ein Dampfstrahl reagirt nach R. v. Helmholtz (l. c. p. 18) auf Ozon nicht.

2) Vgl. Muspratt, Chemie. Artikel Ozon.

einem isolirten Drahtringe. Letzterer war mit dem Electrometer verbunden, der Wattebausch electrisirt. Wurde nun unter denselben ein mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteter Baumwolllappen gebracht, so entstand um den Wattebausch und Drahtring ein dichter Salmiaknebel. Die nun erfolgende Electricitätsübertragung auf den Drahtring war so gering, dass sie bei Anwendung von 50 Elementen der Zink-Platin-Wasserbatterie nur bis zu 7 Scalentheilen pro Minute (für Dan. = 40) ergab, während bei gleichen Bedingungen die Phosphorstange eine mit Spiegel und Scala nicht mehr messbare Ablenkung bewirkte.

Wir glauben daher zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass der bei der langsamen Oxydation des Phosphors sich bildende Nebel an der Electricitätsübertragung nur in untergeordneter Weise betheiligt sein kann.

Schliesslich könnte man vermuthen, dass die Lichterscheinung in der Nähe der Phosphorfläche in einem inneren Zusammenhange mit der electrischen Leitungsfähigkeit der umgebenden Luftschicht steht.

Es dürfte wohl kaum möglich sein, sich durch einen unmittelbaren Versuch hierüber Klarheit zu verschaffen. Doch möge es erlaubt sein, eine verwandte Erscheinung heranzuziehen. Auch Schwefel ist bekanntlich dicht unter seiner Entflammungstemperatur fähig, unter schwacher Lichtentwickelung sich zu oxydiren.[1]) Man bringt denselben am einfachsten dadurch in diesen Zustand, dass man eine kleine Menge davon auf einem Metallblocke bis zur Entflammung erhitzt. Bläst man die Schwefelflamme sofort aus und zwar wiederholt, falls sie wieder erscheinen sollte, und lässt zugleich das Metall sich abkühlen, so gelangt man bald dahin, dass der Schwefel sich nicht mehr entzündet, aber noch lebhaft verdampft.

Betrachtet man den Vorgang im Dunkeln, so bemerkt man eine eigenthümlich fahlblaue flottirende Flamme. Man hat hier offenbar ein Luminescenzphänomen (nach E. Wiedemann[2]) vor sich, das mit dem beim Phosphor auftretenden wohl in eine Classe (Chemiluminescenz) gehört.

1) Vgl. K. Heumann u. O. Jacobson, Beibl. 7. p. 296. 1883.
2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 34. p. 446. 1888.

Unsere Versuche, auch hier ein electrisches Leitungsvermögen nachzuweisen, sind indessen negativ ausgefallen. Es ist natürlich nicht möglich, die Nichtexistenz desselben zu behaupten, nur dürfte soviel feststehen, dass es, verglichen mit dem am Phosphor beobachteten, nur sehr klein sein kann.

Kurz erwähnt möge noch werden, dass eine leuchtende Phosphorstange durch eine klare Gypsplatte keine electrische Wirkung mehr ausübt, an einen auf Emission ultravioletten Lichtes zurückführbaren Einfluss also nicht gedacht werden kann.

IV. Resultate.

Wir glauben, die Ergebnisse der mitgetheilten Versuche in folgender Weise zusammenfassen zu können:

1) Glühende Platinflächen ozonisiren die umgebende Luft, auch bei Ausschluss von Verbrennungen.

2) Luft erweist sich als Leiter der Electricität nach Art der Flammengase, während sie durch Berührung mit feuchtem Phosphor ozonisirt wird.

3) Eine electromotorische Kraft dieses Ozonisirungsprocesses oder ein unipolares Leitungsvermögen der von demselben betroffenen Luft konnte nicht nachgewiesen werden.

4) Die blosse Anwesenheit fertig gebildeten Ozons, sowie die Entstehung von Nebeln aus Ammoniaksalzen in der Nähe des Phosphors sind an dem Zustandekommen des electrischen Leitungsvermögens der umgebenden Luft nicht oder nur in untergeordneter Weise betheiligt.

Es muss auffallen, dass in den unter 1) und 2) genannten Fällen Ozonbildung und Electricitätsleitung in Luft gleichzeitig auftreten. Doch würde es verfehlt sein, hieraus schliessen zu wollen, dass die Ozonbildung Ursache der Electricitätsleitung sei. Sie ist zunächst nur eine — vielleicht constant auftretende — Begleiterscheinung. Aber auch als solche bietet sie ein Interesse.

Die von Giese[1]) und A. Schuster[2]) zuerst begründete Auffassung der electrischen Leitung der Flammengase, sowie

1) W. Giese, Wied. Ann. **17**. p. 570. 1882.
2) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **37**. p. 317. 1884.

der Gase überhaupt als eines electrolytischen Processes, bei welchen die Electricitätsübertragung von Molecül zu Molecül nur unter Dissociation derselben erfolgen kann, hat sich vielen Vorgängen gegenüber als ausreichend bewährt. Nachdem uns dieselbe zu einer brauchbaren Theorie der verwickelten electrischen Erscheinungen geführt hatte, die beim Contact von Gasen mit glühenden Körpern auftreten, ist sie uns auch zu vorliegender Untersuchung die Veranlassung gewesen. Es ist zuzugeben, dass die genannte Auffassung aus den beiden hier behandelten Fällen des Zusammentreffens von Electricitätsleitung und Ozonbildung eine Stütze für sich entnehmen kann, da ja das Auftreten von Ozon als Anzeichen einer vorhergegangenen Aufspaltung der Sauerstoffmolecüle angesehen wird.

Wolfenbüttel, im December 1889.

II. *Ueber einen hemmenden Einfluss der Belichtung auf electrische Funken- und Büschelentladungen;*
von Julius Elster und Hans Geitel.

Vor kurzem machten wir darauf aufmerksam[1]), dass reine Oberflächen electropositiver Metalle, besonders solche von frisch amalgamirtem Zink sich gut dazu eignen, das Entweichen negativer Electricität während der Bestrahlung durch kurzwelliges Licht zu zeigen. Es liess sich erwarten, dass die Verwendung negativer Electroden aus diesem Materiale auch die Entladungen hoch gespannter Electricität während der Dauer der Belichtung modificiren würde.

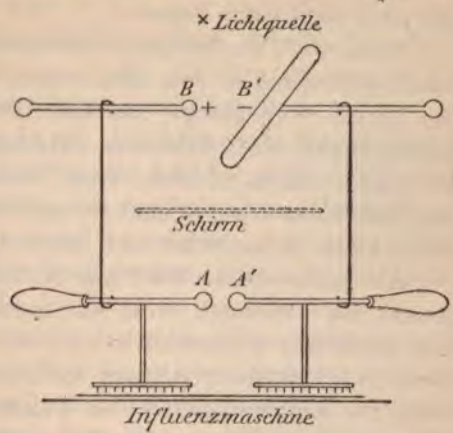
Lässt man die Büschel und Funken einer Holtz'schen Maschine zwischen einer kleinen Kugel von beliebigem Metall und einer negativen Fläche von amalgamirtem Zink sich entwickeln, so beobachtet man bei Belichtung der letzteren auffallende Erscheinungen; wir möchten dieselben im Folgenden kurz beschreiben.

Unsere Versuchsanordnung stimmt im wesentlichen mit der von E. Wiedemann und H. Ebert[2]) zum Zweck der Anstellung des Hertz'schen Grundversuches mittelst der Holtz'schen Maschine angegebenen überein.

Die beiden in die 2,2 cm starken Kugeln AA' endenden Polstäbe der Holtz'schen Maschine (s. die Figur) wurden mit den beiden Armen eines Henley'schen Ausladers verbunden. Der positive Arm des Ausladers trägt eine Messingkugel (B) von 14 mm, der negative eine kreisförmige Zinkscheibe (B') von 15 cm Durchmesser. — Die unserige ist nach Art der Polscheiben, welche zur Erzielung langer Funken am negativen Pole von Influenzmaschinen angebracht werden, aus zwei mit den Rändern aufeinander gelötheten schalenförmigen Zinkblechen angefertigt, der gelöthete Rand wird zum Schutz gegen Quecksilber mit einem

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 38. p. 497. 1889.
2) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. 33. p. 241. 1888.

breiten Ueberzuge von Lack versehen. Uebrigens dürfte ein kreisförmiges Zinkblech mit nach rückwärts umgebogenem Rande genügen. — Vor Anstellung des Versuches wird die Vorderseite der Scheibe frisch amalgamirt, indem man einen Tropfen Quecksilber mittelst eines in verdünnte Schwefelsäure getauchten Leinwandläppchens darauf verreibt. Man putzt mit reiner Leinwand nach, sodass eine spiegelnde Oberfläche entsteht. So vorbereitet, befestigt man die Platte am negativen Arme des Ausladers, stellt die positive Kugel B in einer Entfernung von ca. 6 bis 10 cm der Mitte derselben gegenüber und entfernt die Kugeln AA' der Maschine so weit, dass die Funken zwischen B und B' überschlagen. Belichtet man nun die negative Polfläche durch einen in einer Entfernung von 30 bis 50 cm entzündeten Streifen Magnesiumbandes, so setzt der Funkenstrom aus, um sofort nach Erlöschen der Magnesiumflamme wieder aufzutreten. Schiebt man die Kugeln AA' einander näher, bis die Funken mit ungefähr gleicher Leichtigkeit zwischen AA' wie BB' entstehen und giebt dann der letzteren Strecke dadurch ein kleines Uebergewicht über die erstere, dass man A von A' noch etwa 1 mm entfernt, und belichtet nun, so verschwinden die Funken bei BB', um bei AA' zu erscheinen. Wird B durch einen abgerundeten Metallstab ersetzt oder so weit zurückgezogen, dass während der Thätigkeit der Maschine sich Büschellicht am positiven Pole entwickelt, so erlischt dieses während der Belichtung und in der Nebenschliessung AA' erfolgt Funkenentladung. Glimmlicht bei B bleibt während der Einwirkung des Lichtes bestehen.



Bei allen Versuchen ist wesentlich, dass die Scheibe B'

(in der Figur deshalb schräg gezeichnet) möglichst voll vom Lichte getroffen wird, die Funkenstrecke AA' kann im Schatten oder im Lichte liegen.

Dass die beschriebene Hemmung der Funken- und Büschelentladungen den Lichtstrahlen (insbesondere denen von kurzer Wellenlänge) zuzuschreiben ist, lässt sich durch Einschiebung eines Schirmes zwischen die Lichtquelle und B' zeigen. Metalle, Holz, Glas, lassen die Wirkung nicht hindurchgehen, dagegen geht sie ohne wesentliche Schwächung durch klare Gypsplatten und dünne Glimmerblätter.

Als Lichtquelle dürfte am bequemsten brennendes Magnesium zu verwenden sein, nur muss man, wenn der Versuch mehrmals wiederholt werden soll, die Verbrennung vor einem gut wirkenden Abzuge vornehmen, da der Magnesiarauch die Empfindlichkeit der Platte sehr schnell verdirbt und auch die Wirkung der Maschine beeinträchtigt. Electrisches Funkenlicht, hervorgebracht durch die zwischen Zinkspitzen überschlagenden Funken einer durch ein kleines Inductorium geladenen Leydener Flasche, erwies sich seiner Intermittenz wegen nicht verwendbar, Bogenlicht, das ohne Zweifel die Erscheinung sehr stark zeigen wird, steht uns nicht zur Verfügung. Mit Sonnenlicht haben wir selbst zur jetzigen Jahreszeit (December) schon wahrnehmbare Wirkungen erzielt, wir glauben daher angeben zu dürfen, dass bei höherem Sonnenstande dasselbe, wie auch das vom blauen Himmel reflectirte Licht — sofern es direct, ohne durch Glas gegangen zu sein, verwandt wird — sich wirksam zeigen muss.

Als zu belichtende Flächen können (für Magnesiumbeleuchtung) mit Erfolg (in absteigender Empfindlichkeit) benutzt werden Scheiben von: Amalgamirtem und reinem (frisch abgeschmirgeltem) Zink und amalgamirtem Messing. Rein abgeschmirgelte Platten von Messing und Kupfer, sowie amalgamirte Kupferflächen wirken nicht, verreibt man aber auf einer solchen eine Quantität schwach natriumhaltigen Quecksilbers, so wird sie sofort stark wirksam. Amalgamirte Messingplatten verdanken daher ihre Reactionsfähigkeit wohl nur ihrem Gehalt an Zink.

Schaltet man an irgend einer Stelle des Schliessungs-

kreises der Maschine eine Funkenstrecke ein, so treten auch bei Belichtung Funken zwischen B und B' auf, ebenso wenn man zwischen B und B' eine mit einer Durchbohrung versehene gefirnisste Glasscheibe einführt. Die Funken schlagen dann, während B' vom Licht getroffen ist, von B aus durch die Oeffnung der Glasplatte hindurch.

Ohne Zweifel hängen die beschriebenen Erscheinungen mit dem unter dem Einfluss des Lichtes erfolgenden Austritte negativer Electricität aus der belichteten Polfläche zusammen. Befremdend scheint es indessen, dass die Wirkung auf eine Hemmung des Entladungsvorgangs zurückkommt. Die Versuche können in der That als Umkehrungen des von Hertz angegebenen bezeichnet werden. Wesentlich ist wohl der Umstand, dass durch Belichtung der negativen Polplatte die Ausbildung des positiven Büschellichtes erschwert wird. Der Gedanke liegt nahe, dass eine unter der Einwirkung des Lichtes von der negativen Platte ausgehende unsichtbare Entladung dasselbe in ähnlicher Weise hemmend beeinflusst, wie bei den bekannten Versuchen von Hittorf[1]) und E. Wiedemann[2]) das im luftverdünnten Raume von der Kathode ausgehende Glimmlicht die positive Entladung zurückdrängt.

Wolfenbüttel, im Januar 1890.

---

1) Hittorf, Wied. Electr. **4.** 1. p. 441. 1885.
2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 767 ff. 1883.

III. *Ueber die Abhängigkeit des Magnetismus einiger Salze der Metalle der Eisengruppe von der Temperatur;*
von Paul Plessner.

In seinen Untersuchungen über den Magnetismus der Salze[1]) bemerkt G. Wiedemann, dass die resultirenden Magnetisirungszahlen von einem Temperaturcoëfficienten abhängig seien, für welchen er den vorläufigen gemeinsamen Werth 0,0036 angibt. Da jedoch diese Untersuchungen nicht direct auf die Ermittelung des Temperaturcoëfficienten gerichtet waren, so erschien es wünschenswerth, die Richtigkeit jener Angaben an gesonderten Versuchsreihen zu prüfen. Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die mannigfache Unterstützung während derselben, fühlt sich der Verfasser Hrn. Geheimrath G. Wiedemann zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Die Untersuchung erstreckte sich auf die wässerigen Lösungen von Eisenchlorid, Mangansulfat, Nickelsulfat und Kobaltnitrat, sowie auf die Sulfate von Mangan, Nickel und Kobalt in festem, wasserfreiem Zustande.[2])

Befindet sich an einer bestimmten Stelle eines magnetischen Feldes, in welcher die Intensität des Magnetismus den Werth M habe, ein Theilchen einer magnetisirbaren Substanz, so muss das in demselben inducirte magnetische Moment, vorausgesetzt, dass nicht bereits eine magnetische Sättigung eingetreten ist, mit M proportional sein, also gleich $K.M$ gesetzt werden können, wobei K von der Substanz, sowie von der Temperatur abhängt. Ebenso ist $K.M^2$ ein Maass für die Anziehung, welche das Theilchen erfährt; mithin, wenn diese noch anderweitig gemessen und gleich A gefunden wird:

$$K = A/M^2.$$

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126.** p. 1. 1865 u. **135.** p. 177. 1868.

2) Für festes Fe_2Cl_6 standen die starken magnetischen Anziehungen mit den Dimensionen des Torsionsapparates zu sehr im Missverhältniss.

Um die Gesammtanziehung einer räumlich ausgedehnten Masse zu erhalten, müsste man eigentlich über den ganzen, von der magnetisirbaren Substanz eingenommenen Raum integriren. Solange es sich jedoch, wie in der vorliegenden Arbeit, nur um relative Werthe handelt, genügt es augenscheinlich, die Intensität des Magnetismus an irgend einer bestimmten Stelle des Feldes zu messen, denn die zeitlichen Aenderungen der Intensität haben überall denselben relativen Werth.

Bei verschiedenen Temperaturen erhält man für K andere Werthe, die sich allgemein durch die Form:

$$K = K_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \cdots)$$

darstellen lassen. Das Ziel der Untersuchung war die Bestimmung der ersten Coëfficienten dieser Entwickelung.

Die Messung der magnetischen Anziehung geschah im wesentlichen nach der von Hrn. G. Wiedemann in den citirten Abhandlungen beschriebenen Methode, durch Torsion eines 0,26 mm dicken, hart gezogenen Neusilberdrahtes.[1]) Die zu untersuchende Substanz wurde in ein flaches Glaskölbchen eingeschlossen, in welches von unten her das Gefäss eines Thermometers eingeschmolzen war. Ausser zur Messung der Temperatur diente das angeschmolzene Thermometer gleichzeitig als Träger des Kölbchens, da es sich als nöthig erwies, letzteres von unten zu halten und am Torsionsapparat zu befestigen.

Bei der Erwärmung des Kölbchens war darauf zu achten, dass:

1) die freie Beweglichkeit desselben nicht beeinträchtigt wurde;

2) Luftströmungen möglichst vermieden wurden und

3) die Temperatur nicht zu rasch sank.

Zu dem Ende schwebte das Kölbchen in einem Luftbade, welches von einem doppeltwandigen Messingkasten umgeben war; zwischen den doppelten Wänden circulirte warmes Wasser. Der gleichfalls mit Wasser geheizte doppelte Deckel des Kastens konnte abgenommen, und dadurch der Hohlraum im Inneren desselben zugänglich gemacht werden.

1) Aluminiumbronce, deren Verwendung anfangs geplant war, erwies sich wegen zu bedeutender elastischer Nachwirkungen als unbrauchbar.

Nachdem man das Kölbchen so in das Luftbad gebracht hatte, dass sein Thermometer durch einen den doppelten Boden des Kastens durchsetzenden engen Schlitz wieder nach aussen hinausragte, wurde der gut schliessende Deckel aufgesetzt. Das Luftbad war dann bis auf den Schlitz am Boden rings vom Wasserbade umgeben, sodass die Circulation der erwärmten Luft innerhalb und ausserhalb auf ein Minimum beschränkt war. Entsprechend der kreisförmigen Bahn, welche das mittelst eines Armes am Torsionsapparat befestigte Thermometer durchläuft, wenn der Apparat schwingt, war auch der Schlitz, durch den es hindurchging, kreisförmig. Thermometer und Scala waren in ein gläsernes Schutzrohr von elliptischem Querschnitt eingelassen, um die Weite des Schlitzes auf ihr geringstes Maass einschränken zu können.

Fig. 1.

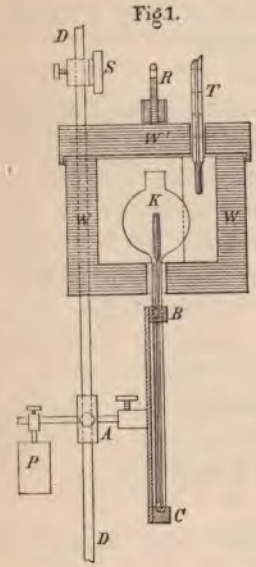


Fig. 3.

Fig. 2.

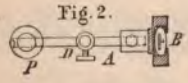
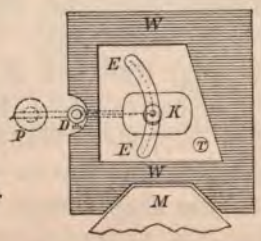


Fig. 4.



ca. 1:4.

Besser als aus der Beschreibung sind Form und Anordnung der Theile aus den Figuren 1—4 zu ersehen. Fig. 1 stellt eine Seitenansicht nach Wegnahme einer Wand des Wasserbades dar. *W* ist das Wasserbad, *W'* der abnehmbare Deckel; das Wasser circulirte durch beide nacheinander. *R* ist ein Steigrohr, durch welches den Volumveränderungen des Wessers mit der Temperatur Rechnung getragen wird, *T* ist ein Controlthermometer.

An dem am eigentlichen Torsionsdraht befestigten Messingdraht *DD* ist oben der Spiegel *S* angebracht, unten der Arm *A*, der einerseits das Kölbchen *K* zur Aufnahme der Salze und Lösungen, anderseits das Gegengewicht *P* trägt. Die Form des Kölbchens ist aus den Figuren 1, 3 und 4 zu erkennen; die Art, wie es vermöge des eingeschmolzenen Thermometers am Arm *A* mittelst der Klammern *B* und *C* befestigt ist, kommt in den Figuren 1—3 zur Darstellung. Fig. 4 zeigt das Wasserbad von oben gesehen, nach Wegnahme des Deckels; *EE* ist der kreisförmige Schlitz im Boden, *M* der vorderste Theil des Electromagnetkernes, für welchen ein besonderer Hohlraum im Wasserbade ausgespart ist.

Der Messingkasten wurde mit Filz bekleidet und befand sich nebst den Theilen des Torsionsapparates abwärts vom Drahte in einem Holzkasten mit Glasfenstern, der auseinander genommen werden konnte. Für die beweglichen Theile wurde jedoch nur ein ziemlich enger Spielraum abgemessen und durch Messingdrahtgaze abgegrenzt, der übrige Raum im Inneren des Holzkastens aber mit Watte ausgefüllt, um Luftströmungen zu unterdrücken. Die Schwingungen des Apparates wurden durch Petroleum gedämpft. Der durch ein Glasrohr geschützte Torsionsdraht war oben in einem Torsionskopfe befestigt, welcher vermittelst eines Schnurlaufes und einer Schraube ohne Ende vom Platze des Beobachters aus gedreht werden konnte.

Als Magnet diente ein horizontal liegender, 70 mm dicker, 300 mm langer Eisenkern, der in einer Spirale von 10.60 Windungen 2,5 mm dicken Kupferdrahtes steckte. Für das eine kegelstumpfförmige Ende des Kernes war im Wasserbade ein Hohlraum ausgespart, um Kölbchen und Magnet möglichst nahe aneinander bringen zu können. Der Electromagnet wurde durch eine Batterie von 8 grossen Dan., 4 Paar hintereinander, erregt; die Batterie blieb stets, auch wenn entmagnetisirt wurde, mit constantem Widerstand geschlossen, wodurch eine sehr befriedigende Constanz der Stromstärke erreicht wurde. Der innere Widerstand betrug etwa 0,6, der äussere 1,2 Ohm.

Die Intensität des Feldes wurde an einem in der Ver-

längerung der Axe des Magnets fest aufgestellten Magnetometer durch Spiegel und Fernrohr abgelesen. Durch einen variabeln Zusatzwiderstand wurde erreicht, dass die Maximalschwankung der Intensität unter 1 Proc. blieb. Die Messungen wurden in einem Souterrainzimmer des physikalischen Institutes der Universität Leipzig ausgeführt; alle fest aufzustellenden Apparatentheile waren auf besonderen, in die Grundmauern des Gebäudes eingelassenen Consolen angebracht.

Unter den an den Messungen nachträglich angebrachten Correcturen müssen zwei erwähnt werden, die sich auf die Unveränderlichkeit des Ortes, den das Kölbchen im magnetischen Felde einnehmen soll, beziehen. Um die magnetische Anziehung zu messen, tordirt man, bis ein am Torsionsapparat angebrachter Spiegel im Fernrohr einen bestimmten Punkt einer Scala zeigt; die gleiche Spiegelablesung hat eine gleiche Stellung des Kölbchens im magnetischen Felde zur Voraussetzung.

Wird entmagnetisirt, so dreht sich der Apparat um den Torsionswinkel, der nunmehr abgelesen werden kann. Eine genaue Einstellung ist jedoch hier schon deswegen nicht zu erreichen, weil die allmähliche Aenderung der Temperatur ein möglichst rasches Arbeiten erfordert. Die deswegen nöthigen Correcturen wurden empirisch durch Beobachtungen bei constanter (Zimmer-) Temperatur ermittelt. Auf diese Weise wurde es zugleich möglich, Fehler, die aus der elastischen Nachwirkung des tordirten Drahtes resultirten, zu eliminiren, da man unter Verzicht auf eine genaue Einstellung nun eine Reihe von Beobachtungen hintereinander machen konnte, ohne die Ruhelage des Drahtes willkürlich zu ändern.

Neben der Verschiebung des Kölbchens gegen das magnetische Feld musste aber auch der Verschiebung des magnetischen Feldes gegen das Kölbchen Rechnung getragen werden. Der Kern des Electromagnets erwärmt sich durch die Nachbarschaft des warmen Messingkastens allmählich bis auf etwa 10° über die Zimmertemperatur und dehnt sich dementsprechend aus. Eine axiale Durchbohrung ermöglichte es, seine Temperatur an verschiedenen Punkten durch Ein-

führung eines Thermometers zu bestimmen. Das rückwärtige Ende des Kernes wurde in der sehr schweren Magnetisirungsspirale festgekeilt, und die Verschiebung der Vorderfläche aus der mittleren Temperaturerhöhung berechnet.

Das Kölbchen war an einem 43 mm langen, zur Magnetaxe ziemlich senkrechten Arm befestigt; die Entfernung des Spiegels von der gleichfalls in Millimetern getheilten Scala betrug 2860 Scalentheile. Mithin bedeutet eine relative Verschiebung des Fadenkreuzes im Fernrohrbilde um 1 Scalenth. eine Verschiebung des Kölbchens um $43/(2 . 2860) = 0{,}00752$ mm im magnetischen Felde. Der 300 mm lange Eisenkern dehnt sich bei einer Erwärmung um 1° C. um $300 . 0{,}0_4 12$ mm, d. i. 0,00360 mm aus, was durch eine gleichgerichtete Verschiebung des Kölbchens, die im Fernrohr $0{,}00360 / 0{,}00752 = 0{,}48$ Scalenth. beträgt, compensirt werden würde. Um vergleichbare Werthe zu erhalten, wurde die Länge des Magnets stets auf eine Temperatur von 0° reducirt.

Eine Correctur wegen der Intensitätsänderung des Erdmagnetismus anzubringen, schien in Rücksicht auf die Grössenordnung der übrigen Fehler (namentlich in der Temperaturbestimmung) nicht angezeigt. An magnetisch unruhigen Tagen wurden die Beobachtungen ausgesetzt.

Endlich muss noch eines Umstandes gedacht werden, durch welchen die Genauigkeit der Resultate ein wenig beeinträchtigt wird. Die zur Messung gelangende Anziehung ist die Differenz zweier Wirkungen, nämlich der magnetischen Anziehung des Salzes und der diamagnetischen Abstossung des Lösungsmittels, des Glaskölbchens, des Quecksilbers im Thermometer etc. Wurde das Kölbchen mit destillirtem Wasser gefüllt ins magnetische Feld gebracht, so erlitt es eine Abstossung von etwa 1,5 Scalenth., d. i. $1 - {}^1/_3$ Proc. der Anziehung bei verschiedenen Salzen. Es ist nun zu beachten, dass auch die diamagnetische Abstossung sich mit der Temperatur ändert. Es ist aber bei den gegebenen Dimensionen schlechterdings nicht möglich, eine Aenderung, die nur einige Procent von einer so kleinen Grösse beträgt, durch directe Messung hinreichend genau zu bestimmen, da sie durchaus in die Grenze der Beobachtungsfehler fällt. Wir sind im Folgenden von der Annahme ausgegangen, dass

die diamagnetische Abstossung sich etwa in demselben Verhältniss mit der Temperatur ändern wird, wie die magnetische Anziehung. In diesem Falle bedingt die Vernachlässigung der Abstossung keinen Fehler. Wäre jedoch die Aenderung des Diamagnetismus gleich Null, so müssten unsere Resultate um 0,3—0,8 Proc. erhöht werden.[1])

A. Versuche mit gelösten Salzen.

Wie man aus den nachstehend mitgetheilten Beobachtungsresultaten ersehen wird, genügt es, für eine Darstellung der Magnetisirungszahlen der Salzlösungen $K = K_0(1 + \alpha t)$ zu setzen. Der Coëfficient α kann insofern für alle untersuchten Salzlösungen als gleich angenommen werden, als die vorhandenen Abweichungen den mittleren Fehler einer einzelnen Beobachtungsreihe nicht übertreffen.

I.

Versuch mit 20,081 g Eisenchloridlösung. Der Gehalt der Lösung wurde durch Fällung ermittelt und ergab 7,032 g wasserfreies Salz oder 2,423 g Metall.

t	A/M^2	t	A/M^2	$-\alpha$
10,45°	30547	60,8°	25012	0,003 495
10,45	30582	58,5	25282	0,003 485
10,45	30676	54,9	25660	0,003 500
10,45°	30602	51,5	25915	0,003 591
		47,5	26439	0,003 536
		44,7	26763	0,003 528
		42,25	26933	0,003 627
		39,9	27339	0,003 489
		37,8	27489	0,003 603
		35,9	27720	0,003 563

Im Mittel $-\alpha = 0{,}003\,542 \pm 0{,}000\,043$

II.

Versuch mit 19,064 g Mangansulfatlösung. Gehalt an wasserfreiem Salz 4,466 g, an Metall 1,627 g.

1) Bezeichnen α und α_1 die Temperaturcoëfficienten in der Anziehung und Abstossung, M_0 und D_0 Anziehung und Abstossung bei 0°, A_t und A_0 die gemessenen Anziehungen bei t° und 0°, so ist:

$$\frac{A_t}{A_0} = \frac{M_0(1+\alpha t) - D_0(1+\alpha_1 t)}{M_0 - D_0} = 1 + \alpha t + \frac{D_0}{M_0 - D_0}(\alpha - \alpha_1)\, t.$$

Mithin: $$\frac{A_t - A_0}{t \cdot A_0} = \alpha + \frac{D_0}{M_0 - D_0}(\alpha - \alpha_1).$$

Das letzte Glied misst den gemachten Fehler.

t	A/M^2	t	A/M^2	$-\alpha$
8,0°	21486	58,0°	17547	0,003 562
8,0	21486	57,7	17564	0,003 568
8,0°	21486	56,5	17660	0,003 567
		54,2	17870	0,003 540
		52,4	17978	0,003 572
		49,8	18143	0,003 595
		48,8	18231	0,003 594

Im Mittel $-\alpha = 0{,}003\,571 \pm 0{,}000\,014$

III.

Versuch mit 18,746 g Nickelsulfatlösung. Gehalt an wasserfreiem Salz 4,341 g, an Metall 1,552 g.

t	A/M^2	t	A/M^2	$-\alpha$	p
9,0°	5647	62,5°	4566	0,003 477	$^1/_2$
9,0	5673	62,2	4610	0,003 358	$^1/_2$
9,0	5632	61,5	4526	0,003 667	1
9,0°	5651	60,0	4600	0,003 531	1
		58,1	4618	0,003 566	1

Im Mittel $-\alpha = 0{,}003\,545 \pm 0{,}000\,073$.

IV_a.

Versuch mit 22,181 g Kobaltnitratlösung. Gehalt an wasserfreiem Salz 10,350 g, an Metall 3,337 g.

t	A/M^2	t	A/M^2	$-\alpha$	p
8,9°	26052	60,9°	21421	0,003 324	$^1/_2$
		59,0	21463	0,003 409	$^1/_2$
		56,9	21548	0,003 490	1
		47,7	22201	0,003 685	1
		45,8	22500	0,003 576	1
		44,3	22619	0,003 603	1

Im Mittel $-\alpha = 0{,}003\,544 \pm 0{,}000\,094$,

IV_b.

t	A/M^2	t	A/M^2	$-\alpha$
17,9°	24653	61,9°	20689	0,003 433
17,9	24702	59,8	20766	0,003 528
17,9	24617	58,0	21036	0,003 437
17,9°	24657	56,1	21049	0,003 585
		54,2	21382	0,003 437
		52,3	21387	0,003 607
		50,3	21548	0,003 638
		48,5	21706	0,003 655
		46,9	21835	0,003 686
		45,6	21974	0,003 670

Im Mittel $-\alpha = 0{,}003\,567 \pm 0{,}000\,087$

Wie man erkennt, ist die grösste Differenz in den Werthen von α zwischen Eisen und Mangan, nämlich $0{,}0_4 29$, also kleiner als der mittlere Fehler in der Mehrzahl der Bestimmungen. Wo die Gewichte der einzelnen Beobachtungen als unter sich gleich anzusehen sind, ist nichts darüber bemerkt. Nur wo im Verlauf einer Beobachtungsreihe minderwerthige Beobachtungen vorkommen, sind die relativen Gewichte (p) eingetragen. Als gemeinsamen mittleren Werth für $-\alpha$ erhält man:

$$0{,}003\,555\,4 \pm 0{,}0_4 124.$$

Diese Abnahme der Magnetisirbarkeit mit steigender Temperatur hält also mit der Abnahme des Leitungswiderstandes vieler Lösungen ziemlich gleichen Schritt.

B. Versuche mit festen Salzen.

V_a.

Versuch mit 17,722 g Mangansulfat; fest, wahrscheinlich im Laufe der Untersuchung theilweis wasserfrei geworden.

t	A/M^2	t	A/M^2	$-\alpha$
19,1°	51287	43,2°	46731	0,003 491
19,1	51478	52,7	44920	0,003 484
19,1	51345	51,8	45554	0,003 242
19,1	51335	52,5	45427	0,003 282
19,1°	51361	55,7	45134	0,003 115
		56,7	44912	0,003 139
		57,5	44816	0,003 121
		57,7	44824	0,003 102
		57,8	44799	0,003 105
		57,7	44789	0,003 103
		57,5	44840	0,003 110

Mittel aus den 7 letzten Werthen $-\alpha = 0{,}003\,114 \pm 0{,}0_4 10$

V_b.

24,402 g Mangansulfat, fest, bei 250° C. getrocknet.

t	A/M^2	t	A/M^2	$-\alpha$
19,3°	34715	61,7°	30503	0,002 712
		60,9	30597	0,002 703
		56,0	31090	0,002 702
		54,0	31194	0,002 696
		51,8	31463	0,002 677

Mittel $-\alpha = 0{,}002\,698 \pm 0{,}0_6 9$.

V_c.

t	A/M^2	t	A/M^2	$-\alpha$
19,3°	34715	60,6°	30448	0,002 697
		58,2	30588	0,002 693
		56,0	30926	0,002 677
		53,6	31187	0,002 656
		51,5	31369	0,002 666

Mittel $-\alpha = 0{,}002\,678 \pm 0{,}0_4 12$.

Gesammtmittel aus V_b und V_c $-\alpha = 0{,}002\,688 \pm 0{,}0_4 15$.

VI_a.

20,154 g Nickelsulfat, fest, bei 250° C. getrocknet.

t	A/M^2	t	A/M^2	$-\alpha$
12,2°	20704	59,7°	16573	0,003 996
		58,3	16980	0,003 725
		56,7	17191	0,003 726
		55,1	17363	0,003 596
		53,7	17516	0,003 550
		52,2	17666	0,003 486
		49,6	17929	0,003 434
		48,3	18041	0,003 415
		47,0	18126	0,003 428
		45,9	18259	0,003 360
		44,8	18371	0,003 317
		42,0	18563	0,003 329
		41,1	18677	0,003 254
		40,4	18727	0,003 252
		39,6	18818	0,003 195

VI_b.

t	A/M^2	t	A/M^2	$-\alpha$
13,2°	20791	58,9°	16728	0,004 048
		54,4	17544	0,003 610
		52,7	17798	0,003 488
		51,65	17906	0,003 449
		50,3	18001	0,003 438
		49,1	18123	0,003 414
		47,9	18255	0,003 359

Wie man aus diesen beiden Reihen für festes Nickelsulfat erkennt, hat hier α nicht mehr den Charakter einer Constanten, sondern ist selbst wieder als eine Function der Temperatur aufzufassen. Das bedeutet, dass die Entwickelung $K = K_0(1 + \alpha t)$ unzureichend ist. Nimmt man jedoch noch ein Glied βt^2 hinzu, so liefert die Ausgleichungsrech-

nung sehr befriedigende Darstellungen für die beiden Beobachtungsreihen. Für die erste erhält man:

$$K = K_0 (1 - 0{,}001\,504\, t - 0{,}0_4 3324\, t^2),$$

für die zweite:

$$K = K_0 (1 - 0{,}0_3 966\, t \; - 0{,}0_4 4017\, t^2).$$

Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von A/M^2 sind sämmtlich kleiner als 0,25 Proc.; K_0 nach den beiden Formeln ergibt resp.

21198 und 21210.

VII.

Versuch mit 22,079 g Kobaltsulfat, fest, bei 250° C. getrocknet.

t	A/M^2	t	A/M^2	$-\alpha$
12,05°	42557	59,5°	36604	0,002 850
		56,8	37027	0,002 808
		54,7	37617	0,002 693
		52,8	37745	0,002 683
		51,0	37801	0,002 774
		49,1	38140	0,002 708

Mittel $-\alpha = 0{,}002\,753 \pm 0{,}0_4 58$.

Von der erfreulichen Uebereinstimmung der Temperaturcoëfficienten, wie wir sie für die Lösungen der verschiedenen Salze nachgewiesen haben, ist bei den in festem Zustande untersuchten Salzen nichts mehr zu erkennen. Wenn auch die Ergebnisse hier mit grösseren Fehlern behaftet sind, die namentlich durch die Schwierigkeit der Temperaturbestimmung bedingt sein dürften, so zeigen sich doch besonders bei Nickelsulfat und Kobaltsulfat Unregelmässigkeiten, welche über die Grenze der Beobachtungsfehler weit hinausgehen.

Leipzig, im December 1889.

IV. *Die anomale Rotationsdispersion in Eisen, Kobalt und Nickel; von Walter Lobach.*

(Inaugural-Diss. zur Erlangung der Doctorwürde an der Univ. Berlin.)

Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes beim Durchgang durch dünne Schichten von Eisen, Kobalt und Nickel sind nach den ersten fundamentalen Versuchen von Hrn. Prof. Kundt[1]) weitere experimentelle Untersuchungen ausser von diesem selbst nur von Hrn. du Bois[2]) angestellt worden. Hr. Prof. Kundt hat genauer nur die wesentlichen magnetischen Eigenschaften des Eisens festgestellt und sich für Kobalt und Nickel auf qualitative Messungen beschränkt. Hr. du Bois hat alsdann auch die beiden letzteren Metalle genaueren Messungen unterzogen.

Die Untersuchungen beziehen sich vorwiegend auf die Abhängigkeit der Drehung von der Feldintensität und auf die Maximaldrehung pro Längeneinheit. Ferner hat Hr. Prof. Kundt[3]) auch schon auf das Vorhandensein einer anomalen Rotationsdispersion im Eisen hingewiesen und auch bei Kobalt und Nickel eine solche zu beobachten geglaubt. Auf Anregung des Hrn. Prof. Kundt unternahm ich es daher, die Rotationsdispersion in den drei genannten Metallen eingehenderen Untersuchungen zu unterwerfen.

Versuchsanordnung.

Da bei der besonders für Nickel und Kobalt nur geringen Rotatinsdispersion die Untersuchung grosse Genauigkeit erfordert, so musste die Anfangs in Anwendung gebrachte Beobachtungsmethode nach Hrn. Lüdtge[4]) aufgegeben werden; dieselbe ist besonders im blauen Theile des Spectrums keiner sehr grossen Genauigkeit fähig, da in diesen Gebieten die beiden Fransen, auf deren Coincidenz eingestellt wird, breit und verwaschen erscheinen. Vollständig befrie-

1) Kundt, Wied. Ann. **23**. p. 228 1884 u. **27**. p. 191. 1886.
2) du Bois, Wied. Ann. **31**. p. 941. 1887.
3) Kundt, Wied. Ann. **23**. p. 237. 1884.
4) Lüdtge, Pogg. Ann. **137**. p. 271. 1869.

digende Genauigkeit dagegen gewährte ein Halbschattenapparat, dessen Empfindlichkeit mit Hülfe eines Lippich'schen Doppelnicols in der bekannten Weise regulirt werden konnte. Die aus dem Analysator austretenden Strahlen wurden vor ihrem Eintritt in das Auge durch ein Wernicke'sches Flüssigkeitsprisma mit gerader Durchsicht zerlegt, sodass die Drehungen an verschiedenen Wellenlängen mit Hülfe eines mit Ocularspalt versehenen Fernrohrs beobachtet werden konnten. Die endgiltigen Versuche wurden nur mit Sonne gemacht, Vorversuche im Winter, als dem Verfasser Sonne nicht zur Verfügung stand, mit einem Linnemann'schen Brenner. Die von diesem ausgehenden Strahlen wurden von einer Linse auf der vorderen Fläche des Analysators concentrirt, nachdem sie zuvor das Doppelnicol und die zwischen den Polen eines Rühmkorff'schen Electromagnets befindliche Metallschicht durchsetzt hatten.

Nähere Aufschlüsse über die einzelnen Theile des optischen Apparates liefert die Fig. 1. Auf einem ca. 1 m

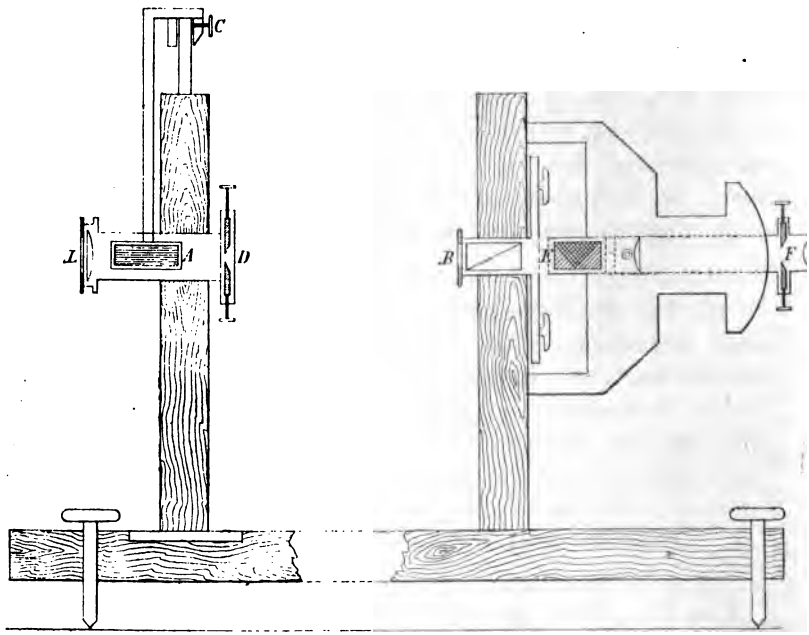


Fig. 1.

langen Holzbrette, dessen vier Ecken behufs gehöriger Festlegung auf Stellschrauben ruhten, befanden sich an den beiden Enden in genau senkrecht stehenden Holzwänden der Polarisator *A* und Analysator *B*. Die Wand, welche den Polarisator trug, war auf zwei Metallschienen verschiebbar, um für eine eventuelle Verstellung der Rollen des Magnets den nöthigen Spielraum zu gewähren. Der Polarisator bestand aus dem Lippich'schen Doppelnicol, dessen Winkel mit Hülfe eines Zeigers *C* von der senkrechten Nullstellung nach beiden Seiten um 15° variirt werden konnte. Unmittelbar vor dem Doppelnicol (Seite der Lichtquelle) war eine Linse, deren Brennweite gleich der halben Länge des Apparates war und so das Bild einer um die ganze Länge des Apparates vom Polarisator entfernten Lichtquelle auf den Analysator concentrirte. Hinter dem Doppelnicol (nach dem Analysator hin) begrenzte ein verstellbarer, horizontaler Objectivspalt *D* das Lichtfeld. Die gegenüberstehende Wand trug zunächst den Analysator. Derselbe war mit einem Kreise versehen, der auf halbe Grade getheilt war, sodass mit Hülfe zweier 50theiliger Nonien auf 0,01° mit Genauigkeit abgelesen werden konnte. Die feinere Einstellung geschah mit Mikrometerschraube; letztere wurde stets benutzt, dagegen wurden die Ablesungen nur immer an einem der Nonien gemacht, da die aus einer Excentricität des sehr genau gearbeiteten Theilkreises entspringenden Fehler gegenüber den sonstigen Beobachtungsfehlern vollständig zu vernachlässigen waren. Weiter befand sich in einem an die Holzwand angeschraubten Metallgestell das geradsichtige Flüssigkeitsprisma *E*, wie es von Hrn. Wernicke angegeben ist. Dasselbe zeigt bekanntlich trotz seiner sehr starken Dispersion noch recht beträchtliche Lichtstärke auch in dem nach dem Violett hin liegenden Theile des Spectrums. Fühlbar machte sich dagegen die erhebliche Aenderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur; doch war dieselbe nicht so stark, dass während einer Ablesungsreihe an einer Linie des Spectrums die Einstellung hätte erneuert werden müssen. Vor diesem Prisma befand sich endlich das um eine horizontale Axe drehbare Fernrohr *F*, welches mit seinem ebenfalls verstellbaren Ocularspalt auf die verschiedenen Theile

des Spectrums vermittelst einer Stellschraube gerichtet werden konnte. Die Breite des Ocularspaltes wurde ebenso wie die des Objectivspaltes auf etwa 1—2 mm gewählt, an der sehr lichtschwachen *G*-Linie aber oft bis zu 3 und 4 mm erweitert.

Die Genauigkeit der einzelnen Einstellungen waren je nach der Winkelstellung des Lippich'schen Apparates und nach der Helligkeit der betreffenden Partie des Spectrums sehr verschieden. Bei Sonnenlicht wurde für Spiegel von mittlerer Dicke das günstigste Verhältniss in einer Stellung des Lippich'schen Apparates auf 5° gefunden, der mittlere Einstellungsfehler betrug dann meist nicht über 2 Minuten, während bei sehr dicken Spiegeln, wo im Violett die Winkelstellung auf 10° vergrössert werden musste, Fehler bis 6′ nicht selten waren. Daher zeigen die Mittelwerthe dieser Linie in den Tabellen auch die grössten Abweichungen.

Es wurde ein Rühmkorff'scher Electromagnet bekannter Construction benutzt. Die conischen vorn abgerundeten Polstücke waren in ca. 6 mm lichter Weite durchbohrt und wurden auf 6 mm einander genähert. Den Strom lieferte eine Siemens'sche Dynamomaschine. Die Intensität desselben betrug ungefähr 25 Ampère. Die Verschiebung der Spiegel zwischen den Polen wurde durch eine automatische Vorrichtung bewirkt und so eingerichtet, dass stets genau dieselben Stellen des Spiegels ins Gesichtsfeld gerückt werden konnten. Die Grösse desselben betrug etwa 5 bis 6 qmm.

Die Feldintensität konnte trotz des sehr starken Stromes wegen der verhältnissmässig kleinen Dimensionen des Magnets nicht über 15000 C.-G.-S. gebracht werden. Für Kobalt und Nickel übertrifft diese Intensität die nach Hrn. du Bois[1]) zur Maximaldrehung erforderliche bereits erheblich, für Eisen dagegen liegt die Maximaldrehung nach Hrn. du Bois' theoretischen Erwägungen erst bei einer Feldintensität von 17440 C.-G.-S., indessen macht Hr. du Bois bereits darauf aufmerksam, dass den Kundt'schen Versuchen zufolge zur Maximaldrehung eine geringere Feldintensität

1) du Bois, Wied. Ann. 31. p. 961. 964. 1887.

(ca. 15000) erforderlich zu sein scheine. Besonders charakteristisch in diesem Sinne erscheint die erste der 3 Kundt'schen[1]) Tabellen.

Intensität des magnetischen Feldes Dimension: $cm^{-1/2} gr^{1/2} sec^{-1}$	Drehung in Eisen
Spiegel Nr. 1. 4420	1,72°
„ 8060	3,47
„ 14100	4,41
„ 18500	4,45
„ 30100	4,36

An diesem Spiegel (es ist der dünnste der drei untersuchten) tritt die Maximaldrehung offenbar schon bei einer Feldintensität von ca. 14000 C.-G.-S. ein. Da nun in der vorliegenden Arbeit nur Spiegel von geringerer Dicke zur Untersuchung gelangten, so war von vornherein anzunehmen, dass mit den zur Verfügung stehenden Mitteln eine Drehung bewirkt werden konnte, die der maximalen jedenfalls sehr nahe kommt.

Ausserdem aber wurde zur Controle noch folgender Versuch gemacht. Unmittelbar nach dem Schliessen des Stromes zeigte das Feld seine grösste Intensität, nahm dann rasch ab und blieb nach Verlauf von etwa 5 Secunden auf der constanten Stärke von 15000 C.-G.-S. Diese Schwächung hatte darin ihren Grund, dass der im Verhältniss zur Dynamomaschine nur schwache Gasmotor nach Schliessung des Stromes die stark belastete Maschine nur sehr kurze Zeit in rascher Umdrehung zu erhalten im Stande war, dann seine Bewegung verlangsamte, bis sich ein stationärer Zustand gebildet hatte. Es wurden nun eine Reihe von sehr raschen Einstellungen unmittelbar nach Schluss des Stromes gemacht. Hierbei zeigte sich stets eine allerdings erhebliche Zunahme der Drehung im Glas, während die Drehung im Eisen innerhalb der Fehlergrenzen vollständig die gleiche blieb.

Die Feldintensität wurde gemessen durch die Drehung in einer etwa 4,5 mm dicken Glasplatte. Dieselbe war einfür allemal mit Schwefelkohlenstoff verglichen worden und mit Hülfe der von Lord Rayleigh gefundenen Verdet'-

1) Kundt, Wied. Ann. 27. p. 195. 1886.

schen Constante desselben für die D-Linie 0,0042 berechnet.

Herstellung der Metallschichten.

Die zu verwendenden dünnen Metallschichten wurden auf electrolytischem Wege auf ca. 4 mm dickes Glas niedergeschlagen, dessen eine Seite durch Einbrennen einer sehr dünnen durchsichtigen Platinschicht leitend gemacht war. Hierbei musste die Vorsicht einer sehr langsamen Abkühlung der gebrannten Glasplatten beobachtet werden, da selbstverständlich jede Doppelbrechung des Glases zu vermeiden war. Es wurden darum erst sämmtliche Platinspiegel auf ihre Doppelbrechung hin untersucht und nur solche Stücke gewählt, die gänzlich frei von optischen Unregelmässigkeiten waren.

Das Eisen wurde nach dem bekannten Verfahren von Varrentrapp niedergeschlagen.

Die Kobaltspiegel wurden aus einem Bad von schwefelsaurem Kobalt mit Zusätzen von Ammoniak, resp. Citronensäure hergestellt;

die Nickelspiegel aus einem Bad von schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak.

Ausserdem wurden Nickelspiegel aus einem im Handel fertig käuflichen Nickelbad von Ehrenberg und Zellweger in Uster niedergeschlagen. Die 5 untersuchten Spiegel zeigten indessen nur etwa die halbe Drehung der aus reinem Nickelsalz gewonnenen.

Dickenbestimmung der Schichten.

Da nicht nur die relative Rotationsdispersion der einzelnen Spiegel, sondern vor allem die absolute Drehung pro Längeneinheit für die verschiedenen Punkte des Spectrums von Interesse ist, so kam es auf eine exacte Methode der Dickenbestimmung an. Es wurde zu diesem Zwecke eine optische Methode gewählt, bei welcher die neuerdings im hiesigen Laboratorium bestimmten Absorptionsconstanten der Metalle benutzt werden.

Ist nämlich K die Absorptionsconstante eines Metalles, s die durch Absorption verursachte Schwächung des Lichtes

nach dem Durchgang durch die Metallschicht, so ist die Dicke der Schicht:

$$D = \frac{\log \text{nat}\, s}{K}.$$

Behufs Elimination der Reflexion wurden bisweilen Doppelschichten desselben Metalles untersucht und Drehung und Absorption ihrer Dickendifferenz beobachtet. Da jedoch die drei genannten Metalle, vorzüglich aber Eisen und Kobalt, in dünneren Schichten fast das gleiche Reflexionsvermögen besitzen wie Platin, so konnte meistens von der Herstellung solcher Doppelschichten Abstand genommen und die Absorption der einzelnen Schichten im Vergleich zu der des platinirten Glases direct gemessen werden.

Ein kurzer Ueberschlag zeigt, dass die hierbei auftretenden Fehler eine sehr erhebliche Grösse nicht erreichen können. Angenommen, das Reflexionsvermögen des einen Spiegels sei 50 Proc., das des anderen 55 Proc., so wird hierdurch ein Fehler in der Bestimmung von s um etwa 10 Proc. des Gesammtbetrages herbeigeführt.

Es ist aber:

$$D = \frac{\log \text{nat}\, s}{K}, \qquad dD = \frac{ds}{sK},$$

also für $ds = 0{,}1\, s$ erhält man:

$$dD = \frac{0{,}1}{K} \quad \text{für } K = 40000, \qquad dD = \frac{1}{400\,000} = 2{,}5 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}.$$

Dies verursacht bei einem Spiegel von mittlerer Dicke (ca. $60 \cdot 10^{-7}$ cm) einen Fehler von 4 Proc. Da jedoch bei einigen Spiegeln die Platinschicht, bei anderen derselben Art die Metallschicht stärker reflectirte, so wirkt dieser Fehler auf das Resultat bald vergrössernd, bald verkleinernd, sodass es schliesslich nur unerheblich davon beeinflusst sein wird.

Die photometrischen Messungen wurden an einem Sectorenphotometer vorgenommen, welches besonders den Vorzug grosser Lichtstärke mit hinreichender Genauigkeit bei starken Absorptionen verbindet.

Die drei benutzten Absorptionsconstanten sind nach Untersuchungen des Hrn. Rathenau (für rothes Licht):

Eisen: $K = 34600$,
Kobalt: $K = 36000$.
Nickel: $K = 40000$,

Die Werthe von K für Eisen und Nickel sind combinirt aus sieben an verschiedenem Material gemachten Einzelbeobachtungen und daher genauer festgestellt, als diejenigen für Kobalt, welchem nur vier Bestimmungen zu Grunde liegen. Diesem Umstande mag es zuzuschreiben sein, dass die specifischen Drehungen für Eisen und Nickel mit den Resultaten von Kundt und du Bois besserer Uebereinstimmung sind, als diejenigen für Kobalt. Die folgende Tabelle liefert eine Uebersicht über die für die Dickenbestimmungen angestellten Beobachtungen:

Eisen.

Nr.	s	$D = \frac{\log\text{nat}\, s}{K} 10^{-7}$ cm
1	0,379	28
2	0,308	34
3	0,171	51
4	0,121	61
5	0,113	63
6	0,079	73
7	0,058	82

Kobalt.

Nr.	s	$D = \frac{\log\text{nat}\, s}{K} 10^{-7}$ cm
1	0,255	38
2	0,130	56,5
3	0,083	69
4	0,062	77
5	0,034	94
6	0,032	95
7	0,028	99

Nickel.

Nr.	s	$D = \frac{\log\text{nat}\, s}{K} 10^{-7}$ cm
1	0,347	26,5
2	0,218	38
3	0,125	52
4	0,061	70
5	0,052	74
6	0,049	75
7	0,013	109

Beobachtungen und Resultate.

Die endgültigen Beobachtungen wurden durchweg mit Sonnenlicht gemacht. Dieselben wurden an vier Punkten des Spectrums vorgenommen, nämlich bei den Wellenlängen:

$\lambda = 670$ (Lithium α), | $\lambda = 486$ (F-Linie),
$\lambda = 590$ (D-Linie), | $\lambda = 430$ (G-Linie).

Lithium α und die G-Linie wurden, weil diese Punkte durchschnittlich als die äussersten Grenzen für noch sichere

Beobachtungen erkannt wurden, als die Endpunkte der Dispersionscurven gewählt.

Eine Einstellung auf Wellenlängen gleichmässigeren Abstandes war deshalb nicht ausführbar, weil bei geradsichtigen Prismen eine genaue Einstellung wegen der immerhin geringen Dispersion Schwierigkeiten hat, weil aber vor allem bei dem benutzten Wernicke'schen Prisma der Brechungsexponent eine Temperaturfunction ist und somit durch Einstellungen mit Mikrometerschraube wenig in Beziehung auf Genauigkeit erreicht werden kann. Bei einer Justirung des Ocularspaltes auf die oben erwähnten scharf markirten Spectrallinien dagegen waren die durch etwaige Temperaturschwankungen bedingten Verschiebungen des gesammten Spectrums stets leicht und schnell zu corrigiren.

Bei den ersten der untersuchten Eisenspiegel wurden noch Ablesungen bei der *E*-Linie gemacht, um eine etwaige Discontinuität der Curven festzustellen; indessen ergab sich, dass dieser Punkt vollständig auf der durch die beiden untersuchten Curvenäste Li—*D* und *F*—*G* bestimmten Richtung lag, somit wurden weitere Beobachtungen an der *E*-Linie unterlassen.

Es wurden von jedem der drei Metalle sieben Spiegel untersucht, und von den aus dem Uster'schen Bad hergestellten Nickelspiegeln fünf. Ich gebe auch die für diese Legirung gefundenen Werthe, da mir die Thatsache von Interesse zu sein scheint, dass der Charakter der Dispersionscurve sich im wesentlichen nicht von dem für reines Nickel unterscheidet, nur die Maximaldrehung erscheint auf die Hälfte reducirt.

Ausser den bereits erwähnten sieben Eisenspiegeln wurde noch eine Reihe anderer auf ihre Dispersion untersucht, welche sich indessen oxydirten, ehe ihre Dicke gemessen werden konnte. Die Dispersionscurven dieser ca. zwölf hier nicht aufgeführten Spiegel zeigten indessen durchweg denselben Charakter, wie die nachstehend angegebenen, und convergirten bei ihrer sehr verschiedenen Dicke alle ungefähr nach demselben Punkt, d. h. die Drehungen waren auch hier für alle untersuchten Punkte den Dicken proportional.

Es wurde stets die doppelte Drehung bei commutirtem

Strome beobachtet und für jede der untersuchten Stellen des Spectrums mindestens fünf Messungen der Drehungen im Metall gemacht, d. h. 20 Ablesungen, je zwei im Glas und je zwei im Glas + Metall, deren Differenz dann die Drehung im Metall ergab. Ausserdem wurde vor und nach jeder Beobachtungsreihe an jeder Linie die Drehung in der Normal-Glasplatte abgelesen, um die Feldintensität zu controlliren; dieselbe blieb jedoch während sämmtlicher Versuche constant auf ca. 15000 C.-G.-S.

In den Tabellen enthält die zweite Columne die Dicke der Metallschicht in 10^{-7} cm. Die nächsten fünf, resp. vier Doppelcolumnen geben die Drehungen an den fünf, resp. vier Stellen des Spectrums und zwar bedeutet jedesmal:

φ die beobachtete doppelte Drehung;
φ_0 die daraus berechnete einfache Drehung pro 1 cm.

Eisen.

Nr.	$D.10^{-7}$ cm	Li_α		D		E		F		G	
		φ^0	$\varphi_0{}^0$	φ^0	$\varphi_0{}^0$	φ^0	$\varphi_0{}^0$	φ^0	$\varphi_0{}^0$	φ^0	$\varphi_0{}^0$
1.	28	1,27	227 000	1,06	189 000	—	—	0,70	125 000	0,60	107 000
2.	34	1,66	244 000	1,41	207 000	1,21	178 000	1,04	153 000	0,86	126 000
3.	51	2,22	218 000	1,90	186 000	1,59	156 000	1,37	134 000	1,12	110 000
4.	61	2,84	232 000	2,53	207 000	2,21	181 000	1,98	162 000	1,72	141 000
5.	63	2,84	225 000	2,50	198 000	2,22	176 000	1,99	158 000	1,80	143 000
6.	73	2,96	203 000	2,74	188 000	—	—	2,05	140 000	1,84	126 000
7.	82	3,55	211 000	3,24	192 000	—	—	2,43	144 000	2,19	130 000
			223 000		*195 000*				*145 000*		*122 000*

Kobalt.

Nr.	$D.10^{-7}$ cm	Li_α		D		F		G	
		φ^0	$\varphi_0{}^0$	φ^0	$\varphi^0{}_0$	φ^0	$\varphi_0{}^0$	φ^0	$\varphi_0{}^0$
1.	38	1,34	176 000	1,15	152 000	1,08	142 000	1,04	137 000
2.	56,5	2,05	182 000	1,96	173 000	1,74	154 000	1,67	148 000
3.	69	2,53	183 000	2,05	148 000	1,92	139 000	1,87	135 000
4.	77	2,74	190 000	2,42	157 000	2,28	145 000	2,00	130 000
5.	94	3,50	186 000	3,25	173 000	2,94	156 000	2,81	149 000
6.	95	3,69	194 000	3,37	177 000	3,04	160 000	2,95	155 000
7.	99	3,62	183 000	3,36	170 000	3,04	153 000	2,95	149 000
			185 000		*164 000*		*150 000*		*143 000*

Nickel.

Nr.	$D.10^{-7}$ cm	Li_α		D		F		G	
		φ^0	$\varphi_0{}^0$	φ^0	$\varphi_0{}^0$	φ^0	$\varphi_0{}^0$	φ^0	$\varphi_0{}^0$
1.	26,5	0,52	98 000	0,35	66100	0,30	56600	0,26	49000
2.	38	0,75	98 700	0,63	82900	0,57	75000	0,51	67000
3.	52	0,97	93 300	0,74	71200	0,71	68300	0,58	56800
4.	70	1,43	102 000	1,13	80700	0,91	65000	0,83	59300
5.	74	1,44	97 300	1,14	77000	0,86	58100	0,92	62100
6.	75	1,42	94 800	1,05	70000	0,94	62700	0,75	50200
7.	109	1,89	93 100	1,59	78300	1,31	64400	1,09	53600
			96 300		*75200*		*64300*		*57000*

Nickel (Uster).

Nr.	$D.10^{-7}$ cm	Li_α		D		F	
		φ^0	$\varphi_0{}^0$	φ^0	$\varphi_0{}^0$	φ^0	$\varphi_0{}^0$
1.	39	0,39	50000	0,30	38500	0,24	30800
2.	54	0,55	50900	0,40	37000	0,32	29600
3.	71	0,84	59100	0,59	41500	0,55	38700
4.	73	0,83	56900	0,58	40400	0,52	35600
5.	108	1,10	50900	0,80	37000	0,74	34200
			53600		*38900*		*33800*

In sämmtlichen Tabellen zeigen bei F und besonders bei G die einzelnen Zahlen die stärksten Abweichungen, wie dies bei der starken Absorption und der nicht so grossen Empfindlichkeit des Auges für Helligkeitsnuancen dieser Farben erklärlich ist.

Aus den vorstehenden Resultaten geht zunächst folgender Satz hervor:

Die Rotationsdispersion in Eisen, Kobalt und Nickel ist anomal.

Die einzige Stelle, wo ein Widerspruch hiergegen zu finden wäre, liegt bei Nickelspiegel Nr. 5 G-Linie, welche eine stärkere Drehung zeigt, als die F-Linie desselben Spiegels. Die Zunahme beträgt hier 7 Proc. der Gesammtdrehung. Obwohl diese Abweichung bereits die Grenze der Beobachtungsfehler bedeutend überschreitet, möchte ich doch in Anbetracht der Uebereinstimmung des übrigen Materials auf diese Zahl keinen Werth legen, da der Fehler möglicherweise durch geringe optische Unregelmässigkeiten im Glase bedingt sein kann.

Bei Eisen ist die Rotationsdispersion am stärksten, geringer bei Nickel, noch kleiner im Verhältniss zur Drehung bei Kobalt. Diese Curve schneidet die des Eisens ungefähr bei der Wellenlänge $\lambda = 500$, d. h. an diesem Punkte des Spectrums zeigen gleich dicke Schichten der beiden Metalle gleich grosse Drehung.

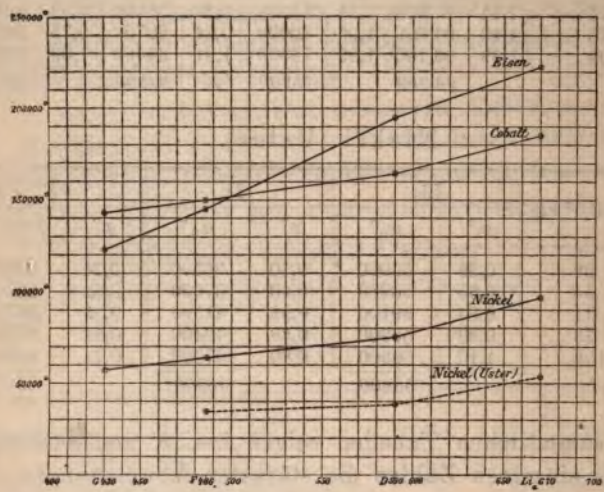


Fig. 2.

Wie bereits erwähnt, zeigen auch die aus dem Usterschen Bade niedergeschlagenen Spiegel eine Dispersion, die derjenigen der reinen Spiegel ganz analog ist, nämlich ein starkes Abfallen von Li_α nach D, aber von da ab bis zum Violett einen horizontaleren Verlauf. Denselben, wenn auch schwächeren Knick bei D zeigt die Kobaltcurve, während die Eisencurve einen fast geradlinigen Verlauf nimmt.

Was die absolute Maximaldrehung pro 1 cm betrifft, so stimmen hier meine Werthe mit denen von Kundt und du Bois[1]) gefundenen für die betreffenden Wellenlängen im ganzen gut überein; ich stelle sie hier zum Vergleich nebeneinander.

---

1) du Bois, Wied. Ann. **31.** p. 960. 1887.

Eisen:	Kundt	$\varphi_0 = 209\,000$	Lobach	$\varphi_0 = 216\,000$
Kobalt:	du Bois	$\varphi_0 = 198\,000$	„	$\varphi_0 = 180\,000$
Nickel:	„	$\varphi_0 = 89\,000$	„	$\varphi_0 = 90\,000.$

Die beste Uebereinstimmung zeigt Nickel, nämlich bis auf 1 Proc., dann Eisen auf ca. $3^1/_2$ Proc., wogegen Kobalt allerdings eine Abweichung von etwa 9 Proc. von dem du Bois'schen Werthe aufweist. Ich möchte, da mein Resultat hier hinter dem du Bois'schen zurückbleibt, dies theilweise auf die vielleicht nicht völlige Reinheit des von mir verwendeten Materials schieben, da die käuflichen Kobaltsalze doch nie ganz frei von Nickel zu sein pflegen, andererseits aber ist, wie bereits oben bemerkt, der Fehler zum Theil Folge der weniger genauen Bestimmung der Absorptionsconstanten des Kobalt.

Da die Kundt'schen und die du Bois'schen Dicken der Schichten mit Hülfe der Wage, die meinigen dagegen auf optischem Wege ermittelt sind, so zeigt die Uebereinstimmung der beiderseitigen Resultate, dass die untersuchten Metalle auch in diesen geringen Dicken bereits vollkommen normale Dichtigkeit besitzen, eine Thatsache, die in letzter Zeit mehrfach bestritten worden ist.

Wie Hr. Prof. Kundt[1]) in seiner Arbeit über die Brechungsexponenten der Metalle nachgewiesen hat, zeigen Eisen und Nickel anomale Dispersion. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit legen es daher nahe, einen Zusammenhang zwischen den Brechungsexponenten und der Maximaldrehung für die verschiedenen Farben zu vermuthen. Herr Voigt[2]) hat bereits auf einen solchen Zusammenhang hingewiesen und auf Grund theoretischer Erwägungen die folgende Beziehung zwischen den Brechungsexponenten und dem Drehungsvermögen für natürlich und künstlich active Substanzen aufgestellt:

$$\varphi_d = n^3 \left(\frac{Q}{\lambda^3} - \frac{Q_1}{\lambda^4} \right),$$

worin φ_d die Drehung, n den Brechungsexponenten, λ die Wellenlänge und Q und Q_1 Constante bedeuten.

---

1) Kundt, Wied. Ann. **34.** p. 469. 1888.
2) Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 493. 1884.

Eine Berechnung dieser Constanten für die verschiedenen Metalle führt indessen zu keiner Beziehung zwischen den drei anderen Grössen, und so bestätigt sich daher wohl, was von vorn herein zu vermuthen war, dass die electromagnetische Drehung eines Körpers nicht einzig durch seine optischen Eigenschaften gegeben ist, und dass hierbei auch seine magnetischen Eigenschaften vorwiegenden Einfluss ausüben.

Indessen erscheint dem Verfasser das vorhandene Material noch nicht ausreichend, um eine gesetzmässige Beziehung der in Frage kommenden Grössen aufzustellen, zumal die Brechungsexponenten des Kobalt bisher noch keiner experimentellen Untersuchung unterzogen sind.

Phys. Inst. der Univ. Berlin, Juli 1889.

V. *Neue Beobachtungen an gleitenden Funken; von F. von Lepel.*

Seit den Versuchen von Abria[1]) haben sich mehrere Forscher[2]) mit den Entladungen beschäftigt, welche ihren Weg an einer mehr oder weniger gut leitenden Fläche entlang nehmen.

Jene ausgezeichnete Methode, die fixirte Funkenbahn nach der Entladung zu studiren, veranlasste mich bei einer Arbeit über die Röhrenfunken,[3]) diesen Erscheinungen noch einmal näher zu treten und führte zu einigen Beobachtungen, die meines Wissens noch nicht publicirt sind.

Bei den nachfolgenden, in aller Kürze erwähnten Versuchen kommt es hauptsächlich auf den Widerstand an, welchen der Entladungsfunken auf der „Gleitbahn" findet. Je geringer jener, desto länger der Funke — und umgekehrt.

A. Lange Funken.

I. in feuchten Röhren. Nach Spiess (l. c.) können die auf Wasser gleitenden Funken eine ausserordentliche Länge erreichen, worauf übrigens bereits Zimmermann[4]) aufmerksam gemacht hat. Noch günstiger als eine Wasserfläche ist aber eine feuchte Röhre. Gelegentlich eines Versuchs mit sehr hoher Spannung bemerkte ich an einer Influenzmaschine, dass der electrische Ausgleich der durch dünnwandige Wasserröhren verbundenen äusseren Condensatorenbelegungen als heller 25 cm langer Funke aussen an dieser Röhre erfolgte. Demgemäss legte ich in die Entladungsröhren dünnwandige *mit Schwefelsäure gefüllte und zugeschmolzene Capillarröhren* und erhielt nun ungewöhnlich

1) Abria, Ann. de chim. et de phys. **74.** p. 186. 1840.

2) Paalzow, Pogg. Ann. **127.** p. 137. 1866; Antolik, Pogg. Ann. **151.** p. 127. 1874, **154.** p. 14. 1875; Peters, Pogg. Ann. **156.** p. 397 u. 403. 1875; Spiess, Wied. Ann. **31.** p. 975. 1887.

3) F. v. Lepel, Meteorolog. Ztschr. 1889. Juniheft.

4) Zimmermann, Handbuch der Physik p. 122. 1854.

lange Funken. Wurde die 15 mm weite Entladungsröhre aber ausserdem noch *mit einer Drahtspirale umwickelt*, so erreichten die Funken eine Länge von etwa 60 cm.

Diese sonst noch nicht beschriebene Erscheinung dürfte aus dem verminderten Widerstand erklärt werden, welchen die beiden Electricitäten auf der Gesammtstrecke zwischen den Polen finden.[1]) Lässt man die Capillarröhre fort, so nimmt der Funke seinen Weg gegenüber der Spirale im Innern der Röhre. Und gibt man der Capillarröhre unter Fortfall der äusseren Spirale ebenfalls eine beliebige gebogene Form, so dient diese dem Funken jedesmal als Unterlage.

Aendert man diese Versuchsbedingungen dahin, dass jene Capillarröhre in etwa 1 mm Abstand von einer berussten Papierfläche den Funkenübergang vermittelt, so erhält man sehr lange Entladungen, die ihren Weg zeichnen. Man beobachtet eine Anhäufung der Kohle unter der Gleitröhre — eine Folge der electrischen Anziehung. Bei grösserem Abstande sammelt sich die Kohle erst nach mehreren Entladungen an; aber stets ist das Resultat ein dunkler Strich — gleichsam ein Negativ der von Antolik nach der „Bedeckungsmethode“ hergestellten Bilder. Die Aehnlichkeit dieser schwarzen Linie mit der Mittellinie der Antolik'schen Bilder fällt sofort in die Augen und lässt vermuthen, dass auch diese Mittellinie durch Anziehung der Kohle entsteht.

II. auf metallhaltigen Unterlagen. Bei den bisherigen Versuchen trennte eine isolirende Glaswand den Funken von dem guten Leiter, der Säure oder der Metallspirale. Nun erfolge die Entladung in nächster Nähe über einer metallhaltigen Unterlage.

Zunächst wurde auf eine Glasplatte eine dünne Gelatineschicht gegossen und diese mit Broncepulver bestreut. Geringe Mengen desselben liefern dann nur eine, grössere dagegen mehrere Funkenbahnen. Und wenn man die Dichte des Broncepulvers noch vermehrt, so bemerkt man zahllose feine leuchtende Massen, die von den Electroden aus- und

1) Vgl. G. Wiedemann, Lehrb. der Electr. IV. p. 505.

V. *Neue Beobachtungen an gleitenden Funken; von F. von Lepel.*

Seit den Versuchen von Abria[1]) haben sich mehrere Forscher[2]) mit den Entladungen beschäftigt, welche ihren Weg an einer mehr oder weniger gut leitenden Fläche entlang nehmen.

Jene ausgezeichnete Methode, die fixirte Funkenbahn nach der Entladung zu studiren, veranlasste mich bei einer Arbeit über die Röhrenfunken,[3]) diesen Erscheinungen noch einmal näher zu treten und führte zu einigen Beobachtungen, die meines Wissens noch nicht publicirt sind.

Bei den nachfolgenden, in aller Kürze erwähnten Versuchen kommt es hauptsächlich auf den Widerstand an, welchen der Entladungsfunken auf der „Gleitbahn" findet. Je geringer jener, desto länger der Funke — und umgekehrt.

A. Lange Funken.

I. in feuchten Röhren. Nach Spiess (l. c.) können die auf Wasser gleitenden Funken eine ausserordentliche Länge erreichen, worauf übrigens bereits Zimmermann[4]) aufmerksam gemacht hat. Noch günstiger als eine Wasserfläche ist aber eine feuchte Röhre. Gelegentlich eines Versuchs mit sehr hoher Spannung bemerkte ich an einer Influenzmaschine, dass der electrische Ausgleich der durch dünnwandige Wasserröhren verbundenen äusseren Condensatorenbelegungen als heller 25 cm langer Funke aussen an dieser Röhre erfolgte. Demgemäss legte ich in die Entladungsröhren dünnwandige *mit Schwefelsäure gefüllte und zugeschmolzene Capillarröhren* und erhielt nun ungewöhnlich

1) Abria, Ann. de chim. et de phys. **74.** p. 186. 1840.

2) Paalzow, Pogg. Ann. **127.** p. 137. 1866; Antolik, Pogg. Ann. **151.** p. 127. 1874, **154.** p. 14. 1875; Peters, Pogg. Ann. **156.** p. 397 u. 403. 1875; Spiess, Wied. Ann. **31.** p. 975. 1887.

3) F. v. Lepel, Meteorolog. Ztschr. 1889. Juniheft.

4) Zimmermann, Handbuch der Physik p. 122. 1854.

lange Funken. Wurde die 15 mm weite Entladungsröhre aber ausserdem noch *mit einer Drahtspirale umwickelt*, so erreichten die Funken eine Länge von etwa 60 cm.

Diese sonst noch nicht beschriebene Erscheinung dürfte aus dem verminderten Widerstand erklärt werden, welchen die beiden Electricitäten auf der Gesammtstrecke zwischen den Polen finden.[1]) Lässt man die Capillarröhre fort, so nimmt der Funke seinen Weg gegenüber der Spirale im Innern der Röhre. Und gibt man der Capillarröhre unter Fortfall der äusseren Spirale ebenfalls eine beliebige gebogene Form, so dient diese dem Funken jedesmal als Unterlage.

Aendert man diese Versuchsbedingungen dahin, dass jene Capillarröhre in etwa 1 mm Abstand von einer berussten Papierfläche den Funkenübergang vermittelt, so erhält man sehr lange Entladungen, die ihren Weg zeichnen. Man beobachtet eine Anhäufung der Kohle unter der Gleitröhre — eine Folge der electrischen Anziehung. Bei grösserem Abstande sammelt sich die Kohle erst nach mehreren Entladungen an; aber stets ist das Resultat ein dunkler Strich — gleichsam ein Negativ der von Antolik nach der „Bedeckungsmethode" hergestellten Bilder. Die Aehnlichkeit dieser schwarzen Linie mit der Mittellinie der Antolik'schen Bilder fällt sofort in die Augen und lässt vermuthen, dass auch diese Mittellinie durch Anziehung der Kohle entsteht.

II. auf metallhaltigen Unterlagen. Bei den bisherigen Versuchen trennte eine isolirende Glaswand den Funken von dem guten Leiter, der Säure oder der Metallspirale. Nun erfolge die Entladung in nächster Nähe über einer metallhaltigen Unterlage.

Zunächst wurde auf eine Glasplatte eine dünne Gelatineschicht gegossen und diese mit Broncepulver bestreut. Geringe Mengen desselben liefern dann nur eine, grössere dagegen mehrere Funkenbahnen. Und wenn man die Dichte des Broncepulvers noch vermehrt, so bemerkt man zahllose feine leuchtende Massen, die von den Electroden aus- und

1) Vgl. G. Wiedemann, Lehrb. der Electr. IV. p. 505.

ineinander übergehen. Auch diese Erscheinung ist durch die Anziehung der Broncetheilchen leicht zu erklären. Die Theilungen erfolgen durch die gegenseitige Abstossung der gleichnamigen electrisch gewordenen Partikelchen.

Auf berussten Streifen von Gold- oder Silberpapier von etwa 2 cm Breite hinterliess eine einzelne Entladung zwar die bekannten Querlinien in der Kohle,[1]) aber bei breiten Streifen bemerkt man ebenso wie bei der dichteren Gelatine-Bronceschicht Längsstreifen, die sich strahlenförmig zwischen den Aufspringepunkten vereinigen. Diese Längsstreifen scheint man bisher nicht beobachtet zu haben, vielleicht war das Papier nicht breit genug, oder die Entladung zu schwach.

Lässt man nun über diese metallhaltigen Papierstreifen nicht einen, sondern viele Funken hinter einander hinweggleiten, so erhält man Verzweigungen von seltener Länge und Mannigfaltigkeit. Anfangs nimmt man eine Abnahme der vielen leuchtenden Querstreifen wahr, bis sie zuletzt ganz verschwinden, um Längsstreifen Platz zu machen. Auch diese, zuerst sehr zahlreich, verschwinden, und nun vermitteln nur einige sehr helle Haupt- und mehrere Nebenbahnen — freilich nie genau an derselben Stelle — dauernd den Electricitätsausgleich.[2])

Durch die starken häufigen Entladungen hat sich der Funke allmählich besser leitende Bahnen gebildet, als ihm ursprünglich durch die lose verbundenen Metallmassen geboten waren. Umlagerungen (man beachte die Staubwolken nach den ersten Entladungen), Schmelzungen (Farbe der Funken) müssen stattfinden und dadurch das ganze Gefüge der leitenden Schicht umgeformt werden.

Daher treten auf derartigen Unterlagen nie wieder Streifen, sondern nur Funkenzweige auf. Man wählt, je nach dem Grade der Umformung, den man ev. zu fixiren wünscht, irgend einen bereits exponirten Papierstreifen und berusst ihn vorsichtig. Der nächste Funke, also eine einzige Entladung, welche man jetzt darüber hingleiten lässt, fixirt einen

---

1) cf. Quet u. Seguin, Compt. rend. 48. p. 338. 1859.

2) Vgl. auch G. Wiedemann, Lehrb. der Electr. 4. p. 725.

vielverzweigten Weg, und liefert so ein Bild, welches an Schärfe und Schönheit der Details keinem aller bekannten Funkenbilder nachsteht.[1]) Dass die „verzögerten" Funken mit ihrer geringeren Electricitätsmenge zugleich auch weniger scharfe Bilder liefern, sei nur beiläufig erwähnt.

B. Kurze Funken.

Wenn man den Entladungswiderstand in der Gleitbahn durch Entfernung aller Metalltheile erhöht und nur die Kohlenschicht benutzt, so erhält man die bekannten, von Antolik, Peters u. a. m. beschriebenen Bilder.

I. Unterbrochene Funkenstrecken. Den Widerstand kann man noch weiter vermehren, wenn der Russ stellenweise fortgewischt oder sonstwie russfreie Strecken hergestellt sind, welche die Leitung unterbrechen. Verzögerte Funken von geringer Spannung überspringen mehrere derartige Unterbrechungsstellen in verschiedenen Bahnen. Immer an ihrer + Seite bemerkt man an diesen Strecken kleine blaue Flämmchen, die an der — Seite in gelblich leuchtenden Punkten endigen und die Kohle dort corrodiren. Die Unterbrechungsstreifen haben also an der + Seite einen glatten, an der — Seite einen zackigen Rand, — gleichgültig, welche Form oder Ausdehnung sie besitzen. Der Versuch zeigt unzweifelhaft, dass die ganze Unterlage von der Electricität durchströmt wird. Helle, weisse Funken gehen gleichfalls über mehrere Unterbrechungsstellen hinweg. Die schwarze Mittellinie reicht beiderseits scharf an dieselben heran. Aber dort selbst ist keine Spur von Kohle zu erkennen, während sie doch sonst eingebrannt und nicht wieder zu entfernen ist.[2]) Die Kohlentheilchen werden demnach hier nicht in der „Funkenrichtung" oder einer dazu schrägen, sondern nur in senkrechter Richtung fortgeschleudert (Resultat: die Strahlen), oder sie bleiben an der Stelle, wohin sie durch Anziehung zusammengeschoben sind (Resultat: die Mittellinie).

---

1) Vgl. darüber auch v. Lepel, Verzweigte Blitzbahnen. Deutsche Meteorolog. Ztschr. 1890. Märzheft.

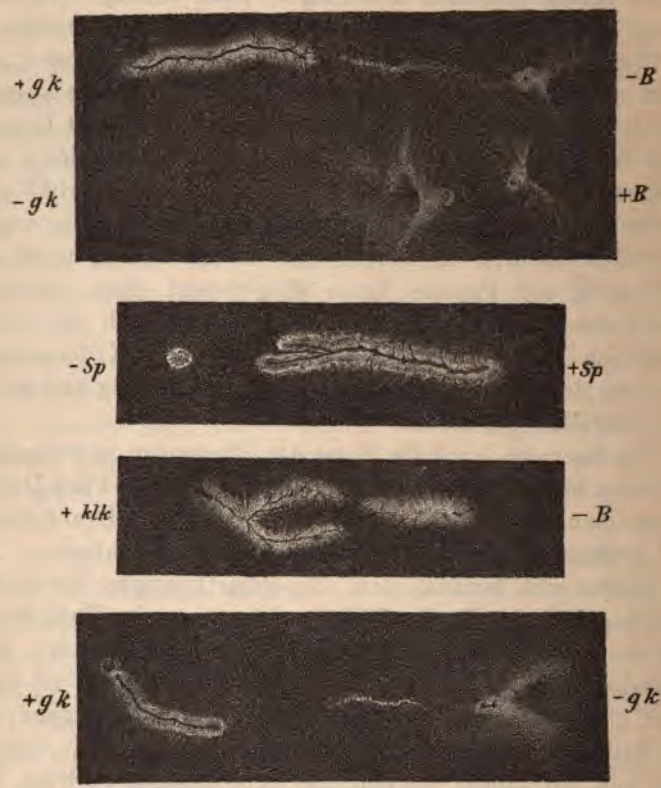
2) cf. Antolik, l. c. p. 151.

Diese unterbrochenen Funkenbahnen können daher nur so entstanden sein, dass sie nicht nur in der Papierebene, *sondern auch aus dieser wellenförmig heraustretend ihren Weg nehmen.* Alle hier vorliegenden disruptiven Entladungen müssen nach Feddersen einen oscillatorischen Charakter haben. Es ist interessant, zu bemerken, dass keine einzige Partialentladung ihren Weg mit Kohle auf der Unterbrechungsstelle zeichnet.

II. Verkürzte Funkenbahnen und verschiedene Electroden. — Der electrische Funke verlässt also die Ebene seiner leitenden Unterlage. Dies wichtige Ergebniss ist auch bei ganz kurzen Funken von hoher Spannung zu erhalten. Schon die erste Entladung durchbohrt oder zerreisst oft das Papier. Spiess hat (l. c.) auf ganz bestimmte Seitenentladungen hingewiesen, welche auf einer mit Lycopodium bestreuten Wasserfläche den Abria'schen Linien entsprechen. Nicht ebenso schön, aber dauerhafter erhält man in dem zerrissenen Papier ganz ähnliche Figuren, die augenscheinlich dadurch entstehen, dass die Entladung nicht auf, sondern in dem Papiere ihren Weg nimmt, ihre ursprüngliche Bahn also verlässt. Sie charakterisiren sich als ausserordentlich lange Zweiglinien meist an den Krümmungen, näher an der — Seite der Bahn, endigen kelchartig und stehen sich bisweilen gegenüber.

Es lag nahe, auch die Form der Electroden zu verändern. Statt der bisher verwendeten kleinen Kugeln von 4 mm Durchmesser benutzte ich scharfe Spitzen, Schneiden, Drahtbüschel und grössere Kugeln in allen möglichen Combinationen. Dabei stellte sich heraus, dass alle scharfkantigen Electroden den Charakter des Funkenbildes ändern, wenn der Entladungsweg ein kurzer und die Spannung eine recht grosse ist. Man bemerkt dann Folgendes: die schwarze Mittellinie ist nicht mehr gleichförmig breit und dunkel, zusammenhängend und von beiden Polen in die Strahlschicht auslaufend, sondern sehr fein, oft zackig, stellenweise knotenförmig verdickt, bisweilen unterbrochen. Durchbohrungen oder Zerreissungen des Papiers, Theilungen der Mittellinie in der Strahlschicht, Verästelungen, lang ausgedehnte Abria'sche Linien, unregelmässige, oft weit von den Electroden entfernte Aufspringe-

stellen von sichelartiger Form — die concave Seite der — Electrode zugekehrt, — wurden häufig, ein polarer Unterschied aber nur in Bezug auf die Durchbruchstellen wahrgenommen. Diese lagen stets näher der negativen Seite. Regelmässig war die anderswo noch nicht beobachtete *Knotenbildung in der feinen schwarzen Mittellinie.* Bisweilen ging die Entladung nur als feiner weisser Strich dort am Papier entlang, wo bei Verwendung kleiner Kugeln die Strahlschicht gelegen haben würde; — oder sie spaltete sich in der Nähe des positiven Poles und geht in zwei Aesten bis zum anderen.



Solche Funkenbildungen erläutern die oscillatorischen Partialentladungen. Die Spaltungen erklären sich ohne weiteres als deren Folge. Im übrigen divergiren die Electricitäten bekanntlich von einer Spitze oder einem Drahtbüschel.

Ein Zweig nimmt seine Ausgleichung auf der Unterlage und indem andere folgen, entstehen Stellen, wo mehr Electricität sich ausgleicht, wo der Funke mit grösserer Energie, als anderswo, auf die Unterlage „aufprallt". Dorthin wird durch Anziehung der Kohletheilchen mehr Russ zusammengeschoben, als anderswohin. Die Kohle wird zum Theil als „Leitungsmaterial" eingebrannt, zum Theil aber, gleichnamig electrisch geworden, wieder abgestossen. Dadurch entstehen jene eigenthümlichen Knotenbildungen und Ausstrahlungen.

Allgemeines.

Auf berusstem Papier ist das Funkenbild in der „Strahlschicht", der Vereinigungsstrecke beider Electricitäten, am breitesten. Dort ist am meisten Kohle fortgeschleudert, die electrische Kraft muss dort am grössten sein. Durchbohrungen und Zerreissungen des Papiers findet man nur in der Strahlschicht. Auf metallhaltiger Unterlage lehren die Versuche, dass die ganze Funkenbahn eine Strahlschicht bilden kann. Denn die feinen Linien der Antolik'schen Russbilder verlängern sich hier zu deutlichen Streifen, mag das benutzte Silber- oder Goldpapier berusst sein oder nicht.

Seitliche Ausstrahlungen, die über eine metallhaltige Unterlage hinausgehen, sind wiederholt beschrieben.[1]) Ich möchte aber auch diejenigen hierher rechnen, welche Van Marum an einem dünnen, stark electrisch geladenen Draht beobachtet hat.[2]) Je schmaler und dünner diese Metallbahnen, desto grösser, je breiter, desto kleiner sind ceteris paribus, die seitlichen Ausstrahlungen. Es sind Seitenentladungen, die infolge der mehrfach betonten Wellenbewegung des Funkens in der Ebene des Papiers und auch in anderen auftreten können. War die Wellenbewegung senkrecht zur Papierfläche, so werden sich zwei Ausstrahlungen zu beiden Seiten der Funkenbahn gegenüber liegen; erfolgte sie unter anderem Winkel oder in der Papierebene, so liegt die Ausstrahlung nur an der einen und zwar der concaven Seite.

1) Vgl. Antolik u. Peters, l. c. u. G. Wiedemann, Lehrb. d. Electr. l. c. p. 739.

2) Müller u. Pouillet, Lehrb. d. Phys. 3. p. 284. 1888.

[illegible] Widerst[illegible]

[illegible] Wege

Nach [illegible] Artill[illegible]
[illegible] Ausdehnung [illegible] Schallerregungen zerfal[illegible]
[illegible] [illegible] [illegible] [

I. *Die galvanische Kette; von W. G. Hankel.*

(Aus den Berichten der k. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Cl., vom 14. Nov. 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Electromotorische Kraft.

Die materiellen Molecüle der Körper befinden sich fort-
auernd in einem electrischen Zustande, der durch ihre Con-
itution bedingt ist und sich sofort wieder herstellt, wenn
durch den Eingriff äusserer Einwirkungen beeinflusst wor-
en war. Betrachten wir die electrischen Vorgänge als
otirende Bewegung, so liegen auf der Oberfläche der Mole-
ile rotirende Schwingungen, deren Axen normal zur Ober-
iche sind; dieselben können je nach der Gestalt und der
usammensetzung der Molecüle auf der ganzen Oberfläche
eiche Stärke und gleichen Sinn besitzen, oder auf den ver-
hiedenen Theilen der Oberfläche verschieden sein. Der
infachheit wegen sollen im Folgenden die Schwingungen
erall auf der ganzen Oberfläche als gleich gross und von
eichem Sinne angenommen werden.

Wird durch Zusammenhäufung von Molecülen derselben
rt ein Körper von endlichen Dimensionen gebildet, so wer-
n auf jedem im Inneren liegenden Molecüle die rotirenden
ewegungen durch die umliegenden Molecüle gehemmt, weil
den Berührungsstellen die Rotationen auf den beiden
olecülen entgegengesetzte Richtung und gleiche Grösse be-
tzen. Es bleiben nur die an der äusseren Grenzfläche des
örpers befindlichen Schwingungen übrig. Sobald aber nun
r Körper mit der Erde in leitende Verbindung gebracht
ird, überträgt sich auf die Oberfläche eine Schicht ent-
gengesetzter Electricität ur Körper erscheint un-
ectrisch

nen sol lectrischen Leiter,
s Zin e eines vollkom-
du d der Zinkkugel
Ableitung zur

Denn gerade dort findet der Funke den grössten Widerstand gegen eine gerade Wegrichtung.[1])

Nach E. Mach und Wosyka[2]) hat man die Antolik'schen Russfiguren auf Luft-, speciell Schallbewegungen zurückzuführen. Das mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls leuchten die Ausstrahlungen. Sie sind vorhanden, auch wenn keine berusste, sondern eine anderweitig geschwärzte Papierfläche als Gleitbahn gewählt wird. Die photographische Platte fixirt sie, obwohl das schwarze Papier sie nicht erkennen lässt.

Nochmals auf die polaren Unterschiede der Funkenbilder hinzuweisen, würde hier zu weit führen.[3]) Es sei nur hervorgehoben, dass die vorliegenden Versuche die bekannte Thatsache erläutern: die Funkenbahn ist nicht die kürzeste Verbindung zwischen den beiden Polen, sondern der Weg mit dem geringsten Widerstande.

Wieck b. Gützkow, Neuvorpommern, im October 1889.

---

1) Vgl. den Ausdruck von Spiess: „Hauptexplosionscentra" l. c. p. 979.

2) E. Mach u. Wosyka, Pogg. Ann. 156. p. 407. 1875.

3) Vgl. darüber G. Wiedemann, Lehre von der Electr. l. c. p. 463 u. Peters, l. c. p. 397.

VI. *Die galvanische Kette; von W. G. Hankel.*

(Aus den Berichten der k. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Cl., vom 14. Nov. 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Electromotorische Kraft.

Die materiellen Molecüle der Körper befinden sich fortdauernd in einem electrischen Zustande, der durch ihre Constitution bedingt ist und sich sofort wieder herstellt, wenn er durch den Eingriff äusserer Einwirkungen beeinflusst worden war. Betrachten wir die electrischen Vorgänge als rotirende Bewegung, so liegen auf der Oberfläche der Molecüle rotirende Schwingungen, deren Axen normal zur Oberfläche sind; dieselben können je nach der Gestalt und der Zusammensetzung der Molecüle auf der ganzen Oberfläche gleiche Stärke und gleichen Sinn besitzen, oder auf den verschiedenen Theilen der Oberfläche verschieden sein. Der Einfachheit wegen sollen im Folgenden die Schwingungen überall auf der ganzen Oberfläche als gleich gross und von gleichem Sinne angenommen werden.

Wird durch Zusammenhäufung von Molecülen derselben Art ein Körper von endlichen Dimensionen gebildet, so werden auf jedem im Inneren liegenden Molecüle die rotirenden Bewegungen durch die umliegenden Molecüle gehemmt, weil an den Berührungsstellen die Rotationen auf den beiden Molecülen entgegengesetzte Richtung und gleiche Grösse besitzen. Es bleiben nur die an der äusseren Grenzfläche des Körpers befindlichen Schwingungen übrig. Sobald aber nun der Körper mit der Erde in leitende Verbindung gebracht wird, überträgt sich auf die Oberfläche eine Schicht entgegengesetzter Electricität und der Körper erscheint unelectrisch.

Legt man auf einen solchen nicht electrischen Leiter, z. B. auf eine Kugel aus Zink, eine Scheibe eines vollkommenen Isolators, so wird dadurch der Zustand der Zinkkugel nicht wesentlich verändert, denn die durch die Ableitung zur

Erde angehäufte electrische Schicht verhält sich gegen den Isolator wie zuvor gegen die Luft.

Anders gestaltet sich der Vorgang, wenn eine durch Ableitung unelectrisch gemachte und darauf wieder isolirte Zinkkugel mit einer zweiten ebensolchen berührt wird. Die in den zur Berührung kommenden Punkten befindliche, den unelectrischen Zustand bedingende Schicht wird durch die Berührung der leitenden Massen verdrängt, und es treten die Rotationen der beiden sich berührenden Molecüle einander gegenüber. Diese Rotationen sind aber gleich gross und von entgegengesetzter Richtung, heben sich also auf und der Berührungspunkt verhält sich wie ein innerer Punkt der übrigen Masse. Das System beider Kugeln bleibt also unelectrisch.

Wenn jedoch die beiden zur Berührung kommenden Kugeln aus Substanzen bestehen, deren Molecüle verschieden starke und auch wohl in entgegengesetzter Richtung erfolgende Schwingungen haben, so heben sich an der Berührungsstelle die Rotationen der beiden aneinanderstossenden Molecüle nicht auf; es entsteht vielmehr daselbst in der Berührungsebene eine Rotation, deren Grösse gleich ist der Differenz der Rotationsgeschwindigkeiten beider Molecüle, Die Rotationsrichtung auf jedem Molecüle ist dabei auf die auf seiner Oberfläche nach aussen gerichtete Normale bezogen. Sind die Schwingungen auf dem einen Molecüle positiv, auf dem anderen negativ, so haben sie in der Berührungsebene gleiche Drehungsrichtungen und addiren sich. Geschehen auf den beiden Molecülen die Rotationen in derselben Richtung, aber mit verschiedener Geschwindigkeit, so resultirt nur eine dem Ueberschuss der grösseren über die geringere entsprechende Rotation.

Diese in der Berührungsebene auftretenden Rotationen verbreiten sich über die beiden sich berührenden Molecüle und es entsteht auf der einen Seite jener Ebene ein positives und auf der anderen ein negatives Molecül.

Wie nun ein electrisch geladener Körper auf einen in der Nähe befindlichen Leiter[1]) derart einwirkt, dass im Inneren

1) Die Vorgänge bei der Vertheilung in Leitern werde ich in einer späteren Mittheilung genauer behandeln.

des letzteren die Molecüle in rotirende Bewegungen um die von dem Körper ausgehenden Strahlen als Axen versetzt werden, ebenso übertragen sich die Rotationsbewegungen der sich berührenden Molecüle der beiden Kugeln auf das Innere der ihnen angehörigen Massen. An der Grenzfläche gegen den Nichtleiter treten sie dann als freie Electricität auf.

Die durch die Berührung erzeugte electromotorische Kraft erscheint also als eine Rotationsbewegung von bestimmter Grösse.

Zu einer gleichen Auffassung der electromotorischen Kraft kommen wir bei Betrachtung der Inductionsvorgänge. Ein in einen Leiterkreis eintretender Strom erregt in dem benachbarten Stücke eines zweiten Leiterkreises einen inducirten Strom. Die Einwirkung des entstehenden Stromes auf den benachbarten Leitertheil besteht in Erregung von Rotationsbewegungen, welche dann für die entfernteren Theile des zweiten Kreises die electromotorische Kraft darstellen.

Electrischer Strom.

Werden die Pole eines galvanischen Elementes durch einen Leiter verbunden, so sucht die electromotorische Kraft e in den Molecülen desselben rotirende Bewegungen zu erzeugen. Diesem Bestreben stellen die einzelnen Molecüle einen von ihrer Beschaffenheit abhängigen Widerstand entgegen: die vorhandene electromotorische Kraft wird nun zum Theil verbraucht, um diesen Widerstand zu überwinden, und blos der noch übrige Theil bleibt als Rotation erhalten, welche in ihren Wirkungen nach aussen den electrodynamischen Effect hervorbringt. Je grösser der Widerstand ist, welchen die Substanz der Bewegung ihrer Molecüle entgegensetzt, um so mehr wird die electromotorische Kraft zu seiner Ueberwindung in Anspruch genommen, und um so geringer fällt die Geschwindigkeit der Rotation, d. h. die Stärke des Stromes aus. Die Summe der Rotationsgeschwindigkeiten ist in allen Querschnitten des Drahtes dieselbe, wenn der Strom constant geworden ist.

Die Verhältnisse bei der Strombildung zeigen eine gewisse Analogie mit dem Fliessen des Wassers durch Röhren. Ist in einem Gefässe eine Druckhöhe H gegeben, und fliesst

die Flüssigkeit durch eine am Boden desselben befindliche horizontale cylindrische Röhre aus, so wird ein Theil h der Druckhöhe verbraucht, um den entgegengesetzten Widerstand zu überwinden, und nur der Rest h' erscheint als eine in allen Querschnitten der Röhre gleich grosse Geschwindigkeit.

Stärke des electrischen Stromes.

Es sei ein einziges[1]) galvanisches Element von der electromotorischen Kraft e gegeben, die wir uns in einem Querschnitte, z. B. in demjenigen, in welchem die beiden verschiedenen Metalle sich berühren, vereinigt denken wollen. Wird nun diese Kette durch einen Leiter vom Widerstande U geschlossen, so erhält man den in ihr entstehenden Strom $i = e - U$; d. h. es wird von der electromotorischen Kraft e unter den gegebenen Umständen ein Theil U absorbirt oder zur Ueberwindung des Widerstandes im Schliessungskreise verwendet, sodass nur der Rest $e - U$ als Strom auftritt. e und U müssen dabei mit demselben Maasse gemessen sein; in eben demselben Maasse erhält man dann auch die Stromstärke i ausgedrückt.

Bei dem bisherigen Verfahren zur Bestimmung der electromotorischen Kraft und des sogenannten Widerstandes werden dieselben in verschiedenen Maassen gefunden, und es kann daher aus solchen Angaben der Werth von i nach der obigen Formel nicht erhalten werden. Weiterhin werde ich ein Verfahren angeben, und seine Richtigkeit durch das Experiment beweisen, bei welchem e und U in gleichen Einheiten gemessen sind, sodass also $i = e - U$ ist. Aus dieser Gleichung folgt

$$e - i = U.$$

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass bei unverändert erhaltenem Leiterkreise die Stromstärke proportional mit der electromotorischen Kraft wächst. Wird die electromotorische Kraft e auf E erhöht, so steigt die Stromstärke i auf I, wobei $e : i = E : I$, d. h. bei unverändertem Leiterkreise bleibt das Verhältniss der electromotorischen Kraft zur Stromstärke $e/i = E/I$ unverändert.

1) Die Vorgänge bei mehreren Elementen werden in einem späteren Abschnitte behandelt.

Schreiben wir die Gleichung $e - i = U$ in der Form $(e/i - 1)i = U$, so behält der in der Klammer stehende Ausdruck $e/i - 1$ für denselben Leiterkreis unverändert denselben Werth. Daraus folgt, dass der Widerstand oder der durch ihn absorbirte Betrag an Rotationsbewegung für denselben Leiterkreis keine Constante ist, sondern sich proportional mit der Stromstärke ändert.

Bezeichnen wir den durch einen gegebenen Leiterkreis bei der Stromstärke 1 absorbirten Betrag der electromotorischen Kraft mit u, also $u = U/i$, so wird $U = ui$. Durch Einführung dieses Werthes erhält man $(e/i - 1)i = ui$, oder

$$\frac{e}{i} = u + 1.$$

In dieser Gleichung bedeutet also e/i den Zahlenwerth der electromotorischen Kraft, welche nöthig ist, um in dem gegebenen Leiterkreise die Einheit des Stromes zu erzeugen.

Die oben mit u bezeichnete Zahl will ich kurzweg die *Absorptionszahl* des gegebenen Leiters nennen; sie gibt also den Betrag an, welcher bei der Stromstärke 1 von der zur Erzeugung dieses Stromes in dem gegebenen Leiterkreise nöthigen electromotorischen Kraft absorbirt wird. Diese electromotorische Kraft selbst ist aber $= u + 1$, also um die Einheit grösser als u. Es dürfte zweckmässig sein, auf einen speciellen Fall einzugehen.

Ist wie z. B. in einer später angeführten Messung für den aus einem grossen Daniell'schen Elemente und einer Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt gebildeten Leiterkreis die Absorptionszahl 6,99, so heisst dies: Von einer electromotorischen Kraft im Betrage von $6{,}99 + 1 = 7{,}99$ werden durch den genannten Leiterkreis 6,99 Theile absorbirt und nur 1 Theil bleibt als Strom erhalten. [1])

---

1) Im Vorstehenden ist die Absorptionszahl u so bestimmt, dass sie angibt, wieviel von einer durch $u + 1$ dargestellten electromotorischen Kraft absorbirt wird. Sie ist also stets auf die Einheit der Stromstärke bezogen.

Man kann die Absorption aber auch als den Bruchtheil darstellen, welcher von der electromotorischen Kraft 1 absorbirt wird. Dividirt man die obige Gleichung durch 7,99, so erhält man:

Aenderungen der Stromstärke infolge von Aenderungen im Leiterkreise.

Es sei gegeben eine galvanische Kette von der electromotorischen Kraft e und der Absorptionszahl u; dann ist

$$e = ui + i \quad \text{und} \quad i = \frac{e}{u+1}.$$

Schaltet man in diese Kette einen Draht von der bekannten Absorptionszahl a ein, so erhält man, wenn i' die neue Stromstärke bedeutet:

$$e = ui' + ai' + i' \text{ und } i' = \frac{e}{u+a+1}$$

oder

$$i' = \frac{e}{(u+1)+a}.$$

Ist die Absorptionszahl u der ursprünglichen Kette, sowie deren electromotorische Kraft e unbekannt, so lassen sich die beiden unbekannten Grössen e und u aus den beobachteten Werthen von i und i', sowie der bekannten Absorptionszahl a des eingeschalteten Leiters berechnen. Aus den beiden Gleichungen

$$i = \frac{e}{u+1} \quad \text{und} \quad i' = \frac{e}{(u+1)+a}$$

folgt

$$e = \frac{ii'a}{i-i'} \text{ und } u+1 = \frac{ai'}{i-i'},$$

$$u = \frac{i'a}{i-i'} - 1.$$

Ist ein Draht von der unbekannten Absorptionszahl u'

$$1 = \frac{6{,}99}{7{,}99} + \frac{1}{7{,}99} = 0{,}874 + 0{,}126.$$

Nach dieser Bestimmung wird also der Absorptionscoëfficient

$$v = \frac{u}{u+1} = 0{,}874.$$

Ist der Absorptionscoëfficient in dieser Weise angegeben, so erhält man, weil die electromotorische Kraft = 1 ist, die Stromstärke gleich der Differenz zwischen dieser electromotorischen Kraft und dem Absorptionscoëfficienten. Im vorliegenden Falle erhalten wir also die Stromstärke = 0,126. Von der electromotorischen Kraft 1 ist also 0,874 durch den Widerstand absorbirt worden, und nur 0,126 Theile erscheinen im Strom.

Die eine Angabe für die Absorption lässt sich leicht in die andere verwandeln. Ist dieselbe auf die Einheit der electromotorischen Kraft bezogen, also $1 = 0{,}874 + 0{,}126$, so hat man nur die Gleichung mit $1/0{,}126$ zu multipliciren, um die Stromstärke auf 1 zu erhöhen und erhält dann die frühere Absorptionszahl $u = v/(1-v) = 0{,}874/0{,}126 = 6{,}99$.

gegeben, und soll u' nach dem Maasse von a bestimmt werden, so schaltet man den Draht anstatt a in die zuvor benutzte Kette ein und erhält die Stromstärke i''. Es ist dann

$$e = ui'' + u'i'' + i''.$$

Aus dieser Gleichung und der ersten $e = ui + i$ erhält man analog wie zuvor

$$i'' = \frac{e}{(u+1)+u'}.$$

Aus den drei Gleichungen

$$i = \frac{e}{u+1}, \qquad i' = \frac{e}{(u+1)+a} \text{ und } i'' = \frac{e}{(u+1)+u'}$$

ergibt sich das Verhältniss

$$\frac{u'}{a} = \frac{i'(i-i'')}{i''(i-i')}.$$

Soll die Stärke eines Stromes $i = e/(u+1)$ durch Hinzufügung eines neuen Widerstandes auf die Hälfte vermindert werden, so genügt es nicht, einen Draht von der Absorptionszahl u hinzuzusetzen. Es würde dann ein Strom von der Stärke y entstehen, welcher grösser wäre als $\frac{1}{2}i$, denn man hätte $e = 2uy + y$ oder $y = e/(2u+1)$; eine Verminderung des Stromes auf die Hälfte kann erst eintreten, wenn der Nenner des Bruches $2u + 2 = 2(u+1)$ wird. Um den Strom auf die Hälfte zu reduciren, ist also in die ursprüngliche Kette ein Leiter von der Absorptionszahl $u+1$ einzuschalten.

Der Grund, warum die Hinzufügung von u allein nicht genügt, ist leicht zu erkennen. Eine Vermehrung des Leiters u um u würde bei der Stromstärke $i/2$ denselben Betrag von e in Anspruch nehmen, als der Widerstand u bei der Stromstärke i. Nun muss aber auch der im Strome i vorhandene Betrag auf die Hälfte reducirt werden; mithin ist noch ein weiterer Widerstand einzuschalten. Es bedarf also der Hinzufügung eines Leiters von der Absorptionszahl $u+1$, um die Stromstärke auf die Hälfte zu reduciren.

Aehnlich verhält es sich, wenn durch Hinwegnahme von Widerstand die Stärke des Stromes verdoppelt werden soll. Es ist dann nicht blos ein Widerstand $u/2$ wegzunehmen, sondern $(u+1)/2$. Nähme man nur einen Leiter von der Ab-

sorptionszahl $u/2$ hinweg, so hätte man, wenn y' die neue Stromstärke bedeutet:

$$e = \frac{u}{2} y' + y' \text{ oder } y' = \frac{e}{\frac{1}{2}u + 1}.$$

Es wäre also y' noch kleiner als $2i$. Soll $y' = 2i$ werden, so muss ein Leiter $(u + 1)/2$ weggenommen werden. Es muss nämlich mehr als $u/2$ aus dem Widerstande entfernt werden, weil ein Theil des Betrages von e, welcher bisher durch den Widerstand verbraucht war, jetzt zur Erhöhung des Stromes von i auf $2i$ in rotirende Bewegung übergehen soll.

Verzweigte Ströme.

Als Gesetze für die Vertheilung des Stromes in einem verzweigten Leitersystem ergeben sich ohne weiteres die folgenden.

1) Denken wir uns die Drähte der Verzweigung dicht nebeneinander gelegt, so zeigt jeder Querschnitt nach aussen dieselbe electrodynamische Wirkung, es muss also die Summe der in jedem Durchschnitt vorhandenen rotirenden Bewegungen gleich gross sein. Man erhält dasselbe Resultat, wenn man von dem Satze ausgeht, dass in jedem Verzweigungspunkte ebensoviel Electricität zu- als abfliesst.

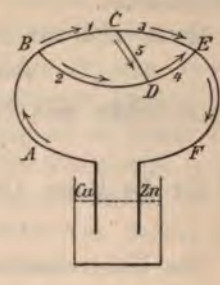
2) An jedem Verzweigungspunkte muss der Widerstand in den von ihm ausgehenden Verzweigungen gleich gross sein; wäre derselbe in einem Augenblick ungleich, so würde durch die Drähte, in welchen der Widerstand kleiner ist, sofort ein stärkerer Strom fliessen; dadurch würde aber ihr Widerstand vermehrt, während er in den anderen, für welche eine Verminderung der Stromstärke eingetreten ist, herabsinkt. Das Wachsen des Stromes in den ersteren und das Abnehmen in den anderen Drähten würde solange fortgehen, bis der Widerstand in allen Strombahnen gleich geworden ist.

3) Liegt in einem zusammenhängenden Leiterkreise eine electromotorische Kraft e, so wird zur Ueberwindung des Widerstandes in demselben nur der Betrag $e - i$ verwendet, wenn i die in einem unverzweigten Stücke auftretende Stromstärke bedeutet.

Ich will diese drei Sätze auf die Verzweigung in der

Wheatstone'schen Brücke anwenden und nehme an, dass der Strom die durch die Pfeile angezeigte Richtung habe.

Ad 1). Es sei *Zn Cu* das Element; in dem ungetheilten Drahte *AB* und *EF* fliesse der Strom i und seine Absorptionszahl sei u; in den mit 1, 2, 3, 4 und 5 bezeichneten Stücken mögen i_1, u_1; i_2, u_2 u. s. w. die entsprechende Bedeutung haben.



Nach 1. ist

$$i = i_1 + i_2 = i_3 + i_4, \quad i_1 = i_3 + i_5,$$

also auch

$$i = i_3 + i_5 + i_2.$$

Ad 2). Den bei einer Stromstärke vorhandenen Widerstand oder die bei derselben auftretende Absorption erhält man durch Multiplication der Absorptionszahl mit der Stromstärke. Der Widerstand in den verschiedenen Theilen ist also in

$EFAB$	$u\,i$,	CE	$u_3 i_3$,
BC	$u_1 i_1$,	DE	$u_4 i_4$,
BD	$u_2 i_2$,	CD	$u_5 i_5$.

Im Verzweigungspunkte B muss also, wenn man die Drähte BCE und BDE bis zu ihrer Wiedervereinigung verfolgt, der Widerstand auf BCE genau so gross sein, wie auf BDE. Es ist also

$$i_1 u_1 + i_3 u_3 = i_2 u_2 + i_4 u_4$$

oder

$$i_1 u_1 + i_3 u_3 - i_2 u_2 - i_4 u_4 = 0.$$

Ein Gleiches muss stattfinden, wenn wir anstatt der Bahn BCE die Bahn $BCDE$ einsetzen. Es ist dann

$$i_1 u_1 + i_5 u_5 + i_4 u_4 = i_2 u_2 + i_4 u_4$$

oder nach Abzug von $i_4 u_4$:

$$i_1 u_1 + i_5 u_5 = i_2 u_2$$

oder

$$i_1 u_1 + i_5 u_5 - i_2 u_2 = 0 \quad \text{u. s. w.}$$

Ad 3). Betrachten wir nun einen Leiterkreis, welcher die Kette mit der electromotorischen Kraft e einschliesst, z. B. $ABCEFA$, so ist, weil in jedem Gesammtquerschnitte durch den Leiter der Strom i fliesst, von der electromoto-

rischen Kraft e der in dem Strome erhaltene Betrag i abzuziehen; es bleibt daher nur $e - i$ zur Ueberwindung des Widerstandes.

Es ist also für die Bahn $ABCEFA$

$$e - i = iu + i_1 u_1 + i_3 u_3.$$

Ebenso erhält man für die Bahn $ABDEFA$

$$e - i = iu + i_2 u_2 + i_4 u_4$$

und für die Bahn $ABCDEFA$

$$e - i = iu + i_1 u_1 + i_5 u_5 + i_4 u_4.$$

Die Uebereinstimmung dieser drei Gleichungen erkennt man sofort, wenn man die unter (2) aufgeführten Gleichungen

$$i_1 u_1 + i_3 u_3 = i_2 u_2 + i_4 u_4$$

und

$$i_1 u_1 + i_5 u_5 = i_2 u_2$$

in Betracht zieht.

Aenderung der Absorption mit Länge und Dicke des Leiters.

Wird die Länge eines gegebenen Leiters von überall gleichem Querschnitte vergrössert, so wächst in gleichem Maasse die Anzahl der Molecüle, welche in Bewegung zu setzen sind; es nimmt also selbstverständlich die Absorptionszahl proportional der Länge zu.

Das Gesetz über die Abhängigkeit der Absorptionszahl vom Querschnitte ergibt sich in folgender Weise. Eine geschlossene Kette enthalte zwei Drähte aus demselben Material und von gleicher Länge, aber von verschiedenem Querschnitte. Der dickere Draht habe z. B. einen vierfach grösseren Querschnitt als der dünnere. Die durch die electrodynamische Wirkung im äusseren Raume gemessene Stärke des Stromes i ist überall in dem gleichen Abstande von der Mitte des Leitungsdrahtes dieselbe. Die von jedem Querschnitte ausgehende Wirkung entspricht der Summe der Rotationen der in ihm vorhandenen Molecüle. Soll nun die Wirkung des dickeren Drahtes dieselbe sein, wie die des dünneren, so müssen die Rotationen in dem ersteren, da er viermal so viel Molecüle enthält als der letztere, eine viermal kleinere Geschwindigkeit besitzen, als in dem dünnen Drahte, weil dann die Summe der Rotationen in beiden Drähten dieselbe ist.

Denken wir uns nun den dickeren Draht von vierfachem Querschnitt in vier gleich dicke Streifen zerlegt, so gleicht jeder einzelne Streifen dem dünnen Drahte. Die Absorptionszahl des dünnen Drahtes sei u für die Einheit der Stromstärke, dann ist dieselbe für jeden Streifen bei der Stromstärke 1 ebenfalls u. In dem dünneren Drahte fliesst der Strom i, folglich ist seine Absorption ui; in jedem Streifen fliesst dagegen nur der Strom $i/4$; die Absorption, welche der durch jeden Streifen gehende Strom $i/4$ findet, ist also nur $ui/4$, beträgt also nur ein Viertel von der, welche jeder Streifen bei der Stromstärke i zeigen würde.

Stromstärke bei mehreren Elementen.

Es möge ein Element Zink-Cadmium-Wasser die electromotorische Kraft e, ein gleichgestaltetes Element Zink-Kupfer-Wasser aber die electromotorische Kraft $E = 4e$ besitzen. Wegen der gleichen Länge und Dicke der Wassersäule ist in beiden der Widerstand gleich, daher die Absorptionszahl für beide $= u$.

Man erhält dann für das Element (*Zn Cd Aq*):

$$e = ui + i, \quad e - i = ui \quad \text{und} \quad i = \frac{e}{u+1};$$

für das Element (*Zn Cu Aq*):

$$E = ui' + i', \quad E - i' = ui' \quad \text{und} \quad i' = \frac{E}{u+1} = \frac{4e}{u+1}.$$

Der Strom i' hat also die vierfache Stärke des Stromes i.

Bei dem Element (*Zn Cd Aq*) wird folglich der Betrag $e - i$ zur Ueberwindung des Widerstandes, und bei dem Element (*Zn Cu Aq*) der Betrag $E - i' = 4e - i'$ ebendazu verbraucht.

Vergrössern wir ferner die Länge der Wassersäule in dem Element (*Zn Cu Aq*) auf die vierfache Länge, so entsteht ein Strom i'', wobei $4e = 4ui'' + i'' = (4u + 1)i''$. Es wird also $i'' = 4e/(4u + 1)$. Es ist auch jetzt der Betrag $4e - i''$ zur Ueberwindung des Widerstandes verwendet.

Nehmen wir dagegen vier Elemente (*Zn Cd Aq*), so ist die Summe der in ihnen auftretenden electromotorischen Kräfte allerdings auch $4e$, also ebenso gross, wie bei einem einzigen Zink-Kupferelement; desgleichen ist die Absorptions-

zahl wie in dem letzten Falle $4u$, und doch sind die Verhältnisse sehr wesentlich verändert. Die electromotorische Kraft ist nicht auf eine Stelle concentrirt, sondern ist auf vier Punkte vertheilt.

Entsteht bei dieser Anordnung ein Strom i''', so ist in jedem Querschnitt des Schliessungskreises eine Rotation i''' vorhanden. An jeder Stelle, wo eine electromotorische Kraft e liegt, übertrifft also diese electromotorische Kraft e die Stromrotation i''' um $e - i'''$ und nur dieser Betrag kann auf die Ueberwindung des Widerstandes verwendet werden. Dies gilt von jeder der vier electromotorischen Kräfte e; jedes e liefert also zur Ueberwindung des Widerstandes nur den Betrag $e - i'''$, folglich alle vier den Betrag $4(e - i''')$. Dieser Betrag dient, wenn kein weiterer Widerstand eingeschaltet ist, zur Ueberwindung des Widerstandes $4ui'''$. Es ist mithin $4(e - i''') = 4ui'''$ oder $e - i''' = ui'''$, d. h. der Strom ist nur ebenso stark als in einem Elemente, nämlich $i''' = e/(u + 1)$.

Schaltet man noch einen Draht von der Absorptionszahl a ein, so gehen für die verschiedenen Fälle die Gleichungen hervor:

$$e - i = ui + ai, \qquad e = (u + a + 1)i, \qquad i = \frac{e}{(u + 1) + a},$$

$$4e - i' = ui' + ai', \qquad 4e = (u + a + 1)i', \qquad i' = \frac{4e}{(u + 1) + a},$$

$$4e - i'' = 4ui'' + ai'', \qquad 4e = (4u + a + 1)i'', \qquad i'' = \frac{4e}{(4u + 1) + a},$$

$$4(e - i''') = 4ui''' + ai''', \qquad 4e = [4(u + 1) + a]i''', \qquad i'' = \frac{4e}{4(u + 1) + a}.$$

Wärmeentwickelung.

Wenn durch einen Draht kein Strom fliesst, mögen die einzelnen Bestandtheile seiner Molecüle eine bestimmte Lage gegen die nächsten Molecüle einnehmen. Tritt ein electrischer Strom ein, so ändert sich diese Anordnung und die Molecüle eines Querschnittes üben auf die Molecüle des folgenden eine Kraft aus, um sie in gleiche Rotation zu setzen. Die Molecüle sind bestrebt, stets den ursprünglichen Zustand wieder herzustellen, daher bedarf es der fortwäh-

renden Aufwendung einer Kraft, um den Zwangszustand zu erhalten.

Der Widerstand wächst mit der Stromstärke und habe bei der Stromstärke i die Grösse $u'i$. Dieser Widerstand ist nun auf einer der Rotationsgeschwindigkeit i gleichen Länge zu überwinden, sodass eine mit $u'ii$ proportionale Hemmung der Bewegung entsteht, wodurch eine entsprechende Wärmemenge entwickelt wird.

Bedeutet u' die auf der Einheit der Länge vorhandene Absorptionszahl, so ist hiernach die in einer Drahtlänge l während der Zeit t erzeugte Wärme proportional mit $u'i^2lt$.

Electrische Spannung an den Enden der Kette.

An den Enden eines galvanischen Elementes, das nicht geschlossen ist, beobachtet man eine electrische Spannung, welche die Grösse seiner electromotorischen Kraft misst. Diese electromotorische Kraft wird in der geschlossenen Kette, wie gezeigt, verwendet: 1) zur Ueberwindung von Widerständen und 2) zur Erzeugung der Rotation der Molecüle. Dann kann nur der zur Ueberwindung des Widerstandes zu verwendende Theil noch als Spannung an den Enden auftreten, während der in der Rotationsbewegung enthaltene Theil zu keiner Spannung Veranlassung gibt. Es ist nach dem Früheren $e = ui + i$; ui bedeutet den zur Ueberwindung des Widerstandes nöthigen Theil von e, also die an den Polen der galvanischen Kette vorhandene Spannung. Wird dieselbe mit e' bezeichnet, sodass also $e' = ui$, so erhält man $e = e' + i$ oder $e - e' = i$.

Die Stromstärke in einer Kette ist aber auch $i = e/(u+1)$ und wird also um so kleiner, je grösser u wird; mit der Abnahme von i, also mit der Vergrösserung von u nähert sich mithin e' immer mehr dem e.

Ich habe oben p. 372 ausgesprochen, dass es ein Verfahren gibt, durch welches die Werthe von i und e in demselben Maasse bestimmt werden können. Dasselbe gründet sich auf das soeben beschriebene Verhalten der electrischen Spannung an den Polen der offenen und der geschlossenen Kette.

Experimenteller Nachweis.

Die Pole eines grossen Daniell'schen Elementes wurden nacheinander mit dem Goldblättchen meines Electrometers verbunden, während der andere Pol durch eine Verbindung mit der Gasleitung zur Erde abgeleitet war. Aus den an beiden Polen beobachteten, sehr nahe gleichen Ausschlägen wurde das Mittel als die Spannung an den Polen des Elementes genommen.[1])

Darauf wurde das Element mittelst eines Leiters von sehr grossem Widerstande, z. B. von 10000 Quecksilbereinheiten geschlossen. Hierbei zeigte sich keine merkliche Abnahme des Ausschlages. Als jedoch der Widerstand des eingeschalteten Leiters verringert wurde, trat eine merkbare Veränderung in den Spannungen an den beiden Polen auf.

Ich übergehe die mit grossen Widerständen ausgeführten Beobachtungen und wende mich gleich zu denen, bei welchen geringere Widerstände in der Kette lagen und die Abnahme in der Spannung an den Polen recht deutlich hervortrat.

Auch bei der geschlossenen Kette wurden die Beobachtungen an beiden Polen ausgeführt, wobei jedesmal der eine Pol zur Erde abgeleitet war. Aus den beiden sehr nahe gleichen Werthen, welche an den beiden Polen beobachtet waren, wurde wieder das Mittel genommen.[2])

---

1) Da der Zustand meiner Augen mir die Ablesung der Ausschläge unmöglich machte, so hat Hr. Prof. v. Zahn die Güte gehabt, die Beobachtungen am Electrometer und die Berechnung der Mittelwerthe auszuführen, wofür ich ihm hier meinen herzlichsten Dank abstatte.

2) In Betreff der bei diesen Messungen möglichen Genauigkeit bemerke ich Folgendes. Die Theilstriche des Ocularmikrometers, auf welche die Spitze des Goldblättchens sich projicirte, erschienen ungefähr 1 mm voneinander entfernt. Mit voller Sicherheit konnte daher die Lage des Goldblättchens nur auf 0,2 Scalentheile bestimmt werden. Da ferner die Versuche in meinem an der Strasse gelegenen Wohnzimmer ausgeführt wurden, so veranlassten die vorüberfahrenden Wagen kleine Störungen. Die Erschütterung änderte nämlich den Zustand der Elemente in der nassen Säule, deren Pole mit den beiden neben dem Goldblättchen befindlichen Messingscheiben verbunden waren, öfters in ungleicher Weise, sodass der eine Pol etwas stärker wurde als der andere. Dies hatte aber eine Aenderung in der Ruhelage des Goldblättchens zur Folge. Wurde

Die Mittelwerthe der bei den verschiedenen Widerständen gemachten Beobachtungen waren die nachstehenden. Der Widerstand der eingeschalteten Drähte ist in Quecksilbereinheiten angegeben:

Kette	offen	38,87
„	geschlossen durch 0,5 Q.-E.	30,84
„	offen	38,54
„	offen	38,65
„	geschlossen durch 0,3 Q.-E.	27,64
„	offen	38,52
„	geschlossen durch 1 Q.-E. .	33,71
„	offen	38,82

Nach einer Unterbrechung von 15 Minuten:

Kette	geschlossen durch 2 Q.-E. .	38,85
„	offen	38,56
„	geschlossen durch 3 Q.-E. .	36,65
„	offen	38,45

Vergleicht man nun die Mittel der vor und nach jeder Schliessung gemachten Beobachtungen der offenen Kette, mit den bei dem dazwischen liegenden Schlusse gemessenen, und ordnet die Versuche nach der Reihe der eingeschalteten Widerstände, vom grössten beginnend, so erhält man:

	e	e'	i	$u+1$	u
3 Q.-E.	38,51	36,65	1,86	20,70	19,70
2 „ „	38,56	35,85	2,71	14,23	13,23
1 „ „	38,67	33,71	4,96	7,80	6,80
0,5 „ „	38,70	30,84	7,86	4,92	3,92
0,3 „ „	38,59	27,64	10,95	3,52	2,52

In dieser Tabelle stehen unter e die an den Polen der offenen Kette beobachteten Spannungen, unter e' die an den Polen der geschlossenen Kette erscheinenden. Der Unterschied zwischen e und e', d. h. der von e durch den Widerstand nicht absorbirte Theil, bildet den Strom i; es ist also $e - e' = i$. Diese Differenzen, welche also die Stromstärke angeben, finden sich in der dritten Columne unter i zusammengestellt. Wird e durch i dividirt, so erhält man den Werth von $u+1$, worin u die Absorptionszahl des Schliessungsbogens bedeutet. Diese Zahlen stehen in der vierten Columne, während die fünfte die Werthe von u selbst enthält.

---

nun auch bei jeder Messung der electrischen Spannung die Ruhelage vorher und nachher bestimmt, so konnte doch der Fehler dadurch noch um 0,1 Scalenth. wachsen.

Die verschieden starken electrischen Ströme sind dadurch erhalten worden, dass mehr oder weniger Widerstand in die Kette eingeschaltet wurde. Bezeichnen wir die Stromstärke der Reihe nach mit $i_{0,3}$, $i_{0,5}$, i_1, u. s. w. und ebenso die ihnen zugehörige Absorptionszahl mit $u_{0,3}$, $u_{0,5}$, u_1, u. s. w., so wird, wenn x die Absorptionszahl der Kette selbst, y die Absorptionszahl für eine Quecksilbereinheit bezeichnet:

$$\begin{aligned} x + 3y &= 19{,}70 = u_3, \\ x + 2y &= 13{,}23 = u_2, \\ x + 1y &= 6{,}80 = u_1, \end{aligned} \qquad \begin{aligned} x + 0{,}5y &= 3{,}92 = u_{0,5}, \\ x + 0{,}3y &= 2{,}52 = u_{0,3}. \end{aligned}$$

Ermittelt man aus diesen fünf Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinlichsten Werthe, so erhält man

$$x = 0{,}638 \quad \text{und} \quad y = 6{,}351.$$

Durch Einsetzung dieser Werthe in die obigen Gleichungen ergibt sich:

0,638	+ 19.053 =	19,69	20 69
0,638	+ 12,702 =	13,34	14,34
0,638	+ 6,357 =	6,99	7,99
0,638	+ 3 175 =	3 81	4,81
0,638	+ 1,905 =	2,54	3,54

Wird die beobachtete electromotorische Kraft e durch den entsprechenden Werth von $u + 1$ dividirt, so erhält man $e/(u + 1) = i$. Die Berechnung liefert:

	i		
	berech.	beobach.	Diff.
i_3 =	1,86	1,86	0
i_2 =	2,68	2,71	+ 0,03
i_1 =	4,84	4,96	+ 0,12
$i_{0,5}$ =	8,04	7,86	− 0,18
$i_{0,3}$ =	10,93	10,95	+ 0,02

Die berechneten Werthe stimmen also mit den beobachteten hinreichend überein.[1])

1) Man könnte bei den vorstehenden Versuchen vermissen, dass die Stromstärken nicht mit einem Galvanometer gemessen wurden. Diese Zugabe hätte den Apparat und die Beobachtungen unnöthig complicirt; es lässt sich nämlich leicht der Beweis führen, dass die obigen Werthe von i in der That Werthe darstellen, welche den mit einem Galvanometer beobachteten proportional sind.

Zu diesem Zwecke will ich zwei Werthe von i, z. B. $i_{0,3}$ und i_2, als

Absorptionszahlen und Absorptionscoëfficienten.

Nachdem im Vorstehenden die Absorptionszahl für eine Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt bestimmt worden, lassen sich die Absorptionscoëfficienten v für ebenso lange und dicke Drähte von anderen Metallen angeben. Es wird nämlich nachher bewiesen werden, dass die

---

Ausschläge eines Galvanometers betrachten und dann nach der bisher üblichen Weise aus den Stromstärken die Werthe von E und W berechnen. Man hat also

$$J_{0,3} = 10{,}95 = \frac{E}{W + 0{,}3}, \qquad J_2 = 2{,}71 = \frac{E}{W + 2}.$$

Hieraus erhält man

$$W = 0{,}259 \quad \text{und} \quad E = 6{,}12.$$

Werden mit diesen Werthen von W und E die übrigen drei beobachteten Stromstärken berechnet, so erhält man

berechnet:	$\frac{E}{W+3} = 1{,}88$,	$\frac{E}{W+1} = 4{,}86$,	$\frac{E}{W+0{,}5} = 8{,}07$,
beobachtet:	1,86,	4,96,	7,86.

Ein Galvanometer hätte also Zahlen ergeben, welche den aus den electrometrischen Messungen abgeleiteten proportional gewesen wären.

Da jedoch bei einer anderen Veranlassung die Stromintensitäten eines Daniell'schen Elementes von gleicher Grösse, unter Einschaltung der eben benutzten Widerstände 0,3, 0,5, 1, 2 und 3 bestimmt wurden, so will ich die gefundenen Werthe hier folgen lassen. Die Stromstärke wurde mit einer Tangentenboussole, deren Kreis nur in ganze Grade getheilt war, gemessen.

Zwischen den Beobachtungen bei Einschaltung der verschiedenen Widerstände 0,3, 1, 2 und 3 wurde stets die Messung der Stromstärke bei Einschaltung von 0,5 wiederholt, um ein Urtheil über die Veränderung der Kette zu gewinnen. Es wurde beobachtet:

bei Einschaltung von	0,5	Q.-E.	0,413	0,3 Q.-E.	0,555
	0,5	„	0,419	1,0 „	0,261
	0,5	„	0,414	2 „	0,139
	0,5	„	0,412	3 „	0,093

Betrachten wir die Kette als constant und nehmen für die Stromstärke bei Einschaltung von 0,5 Q.-E. den Werth 0,414, so gehen demnach

bei Einschaltung von	0,3	0,5	1	2	3
die Stromstärken	0,555	0,414	0,261	0,139	0,093

hervor. Setzt man dagegen die Stromstärke bei Einschaltung von 0,5 Q.-E. gleich 7,86, so werden die Verhältnisse der obigen Zahlen:

10,53	7,86	4,90	2,64	1,78.

Dies sind aber nahe dieselben Werthe, wie sie sich oben aus den electrometrischen Messungen ergeben haben.

in der bisherigen Weise gemessenen Widerstände W den Absorptionszahlen proportional sind. Die Absorptionscoëfficienten aber werden nach p. 374 aus den Absorptionszahlen u durch Division derselben mit $u + 1$ erhalten.

	W	e	u	i	e	v	i
Quecksilber .	1,000	7,351	6,351	1	1	0,864	0,136
Platin . . .	0,143	1,908	0,908	1	1	0,476	0,524
Eisen	0,125	1,794	0,794	1	1	0,443	0,557
Zink	0,0667	1,424	0,424	1	1	0,298	0,702
Kupfer . . .	0,0185	1,117	0,117	1	1	0,105	0,895
Silber . . .	0,0169	1,107	0,107	1	1	0,097	0,903

In der zweiten Columne der vorstehenden Tabelle sind die Widerstände für Quecksilber $= 1$ aufgeführt; die Zahlen der dritten, vierten und fünften Columne geben unter e die electromotorische Kraft an, welche bei der unter u bezeichneten Absorptionszahl einen Strom von der Stärke 1 entstehen lässt. Die Zahlen der sechsten, siebenten und achten Columne geben unter v an, wieviel von der electromotorischen Kraft $e = 1$ durch den Widerstand absorbirt wird und unter i, wieviel in den Strom übergeht.

Beziehungen der im Vorhergehenden aufgestellten Formeln zu den bisher üblichen.

Ich will nun zum Schlusse noch zeigen, in welcher Beziehung die von mir gegebenen Ausdrücke zu den bisher benutzten stehen.

Ohm'sches Gesetz.

In dem von Ohm für die Stärke eines electrischen Stromes aufgestellten Gesetze $I = E/W$ ist I die Stromstärke, E die electromotorische Kraft und W soll den Widerstand der Kette bedeuten. Die Werthe von E und W werden aber bei der Anwendung der vorstehenden Formel nicht direct gemessen, sondern durch Rechnung aus gemessenen Stromstärken hergeleitet.

Es sei für eine gegebene Kette $I = E/W$; durch Einschaltung eines bekannten Widerstandes A geht der vorstehende Ausdruck über in $I' = E/(W + A)$. Schaltet man anstatt A einen Widerstand W' von noch unbekannter Grösse ein, so erhält man $I'' = E/(W + W')$.

Oben p. 385 habe ich gezeigt, dass die mit dem Galvanometer gemessenen Stromstärken genau den nach den Gleichungen $i=e-e'$ berechneten proportional sind. Wir können also setzen $I=mi$, $I'=mi'$ und $I''=mi''$.

Berechnet man aus den vorstehenden Gleichungen W'/A, so ergibt sich

$$\frac{W'}{A}=\frac{I'(I-I'')}{I''(I-I')}=\frac{i'(i-i'')}{i''(i-i')},$$

also der nämliche Ausdruck, der p. 375 für u'/a gefunden wurde. A und W' unterscheiden sich von a und u' also nur durch einen constanten Factor n; es ist somit $A=na$ und $W'=nu'$.

Aus den beiden ersten Gleichungen folgt

$$W=\frac{I'.A}{I-I'}=\frac{mi'na}{m(i-i')}=\frac{na.i'}{i-i'}.$$

Da nun früher aus den Gleichungen

$$i=\frac{e}{u+1}, \qquad i'=\frac{e}{(u+1)+a}$$

der Werth $u+1=i'a/(i-i')$ erhalten wurde, so ist $W=n(u+1)$. W unterscheidet sich also von $u+1$ nur durch denselben Factor, mit welchem die willkürliche Maasseinheit für den Widerstand multiplicirt ist.[1])

---

1) Ist der Factor n bekannt, so lässt sich aus dem in der bisher üblichen Weise gefundenen Werthe von W die Absorptionszahl der Kette u berechnen. Nehmen wir z. B. die beiden mittelst der Tangentenbousssole p. 385 gemessenen Stromstärken

$$I_{0,5}=0{,}414=\frac{E}{W+0{,}5} \quad \text{und} \quad I_2=0{,}139=\frac{E}{W+2},$$

so ergibt sich $W=0{,}258$.

Nun hatten wir p. 384 für die Quecksilbereinheit die Absorptionszahl 6,351 gefunden, sonach ist die Einheit für die Absorptionszahl $1/6{,}351$ × der Quecksilbereinheit, d. h. $n=1/6{,}351$. Man verwandelt also nach Quecksilbereinheiten gemessene Widerstände in Absorptionszahlen durch Multiplication mit 6,351. Dem oben berechneten Werthe von $W=0{,}258$ liegt die Quecksilbereinheit zu Grunde.

Man erhält hiernach aus der Formel $0{,}258=n(u+1)$:

$$u+1=\frac{0{,}258}{n}=0{,}258\,.\,6{,}351=1{,}639,$$

folglich $u=0{,}639$.

Dieser Werth stimmt zufällig mit dem p. 384 gefundenen Werthe $x=0{,}638$ überein. Bei der letzten Messung war zwar der dicke Kupfer-

Berechnet man aus der Gleichung $IW = E$ den Werth von E, so wird derselbe, da $I = mi$ und $W = n(u + 1)$:

$$E = mi.n(u + 1),$$

oder, da $i(u + 1) = e$:

$$E = mne.$$

Die Werthe E, I, W entsprechen also den Grössen e, i, $u+1$; sie sind nur durch gewisse constante Factoren von denselben verschieden.

Verstehen wir also unter W nicht den Werth nu, wo u die Absorptionszahl des ursprünglich gegebenen Leiterkreises bedeutet, sondern setzen $W = n(u + 1)$, so ist die Ohm'sche Formel mit der von mir aufgestellten in Uebereinstimmung.

Weiter in diese Kette eingeschaltete Widerstände W', W'' u. s. w. sind den Absorptionszahlen proportional, also $W' = nu'$, $W'' = nu''$ u. s. w.

Nach der bisherigen Auffassung soll der Widerstand eines gegebenen Leiterkreises von der Stärke des in ihm fliessenden Stromes unabhängig, also constant sein. Zufolge der im Vorhergehenden aufgestellten Theorie ist jedoch der Widerstand von der Stromstärke abhängig und wächst mit ihr proportional. Wenn in der Ohm'schen Formel $I = E/W$ der Werth von W als von der Stromstärke unabhängig erscheint, so liegt der Grund darin, dass W nicht den bei der Stromstärke I vorhandenen Widerstand bedeutet, sondern den Werth $n(u + 1)$, wo u die auf die Einheit der Stromstärke bezogene constante Absorptionszahl und n einen constanten Factor bezeichnet.

Kirchhoff'sche Gesetze.

Das erste der oben p. 376 aufgestellten Gesetze $i = i' + i''$ ist mit dem Kirchhoff'schen gleichbedeutend.

Das zweite $i'u' + i''u'' = 0$ u. s. w. stimmt ebenfalls mit

---

draht der Tangentenboussole dem Schliessungskreise hinzugefügt, andererseits aber war die Flüssigkeit in dem Daniell'schen Elemente in grösserer Höhe eingefüllt, und so hat sich zufälliger Weise die Vermehrung des Widerstandes durch Hinzufügung der Tangentenboussole, mit der Verminderung desselben infolge der Vergrösserung des Querschnittes der Flüssigkeit ausgeglichen.

dem Kirchhoff'schen $i'w' + i''w'' = 0$ überein, da $w' = nu'$, $w'' = nu''$.. ist. In dem dritten Gesetze $E = iw + i'w' + i''w''$ werden die Grössen $w, w', w'' \ldots$ als völlig analog betrachtet. Dies ist aber nicht der Fall. Während $w' = nu'$, $w'' = nu''$, gilt für w, welches dem Theile der Kette entspricht, in welchem sich die electromotorische Kraft E befindet, die Gleichung:

$$w = n(u + 1).$$

Setzt man für w diesen Werth, so fällt auch der oben von mir aufgestellte Ausdruck mit dem von Kirchhoff gegebenen zusammen.

Joule'sches Gesetz.

Nach Joule ist die Wärmeentwicklung durch den Strom i in einem Drahte vom Widerstande w' und von der Länge l während der Zeit t proportional mit $w' i^2 lt$. In diesem Ausdrucke ist aber w' nicht der effective Widerstand des Drahtstückes bei der Stromstärke i, sondern w' ist der Absorptionszahl u' proportional, $w' = nu'$, sodass auch zwischen diesem Ausdrucke und dem oben p. 381 von mir gegebenen Uebereinstimmung herrscht.

VII. *Ueber thermoelectrische Ströme in Krystallen; von Th. Liebisch.*

(Aus den Göttinger Nachr. vom 2. Nov. 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Vor kurzem hat H. Bäckström [1]) die erste quantitative Bestimmung der Abhängigkeit der thermoelectrischen Kraft von der krystallographischen Richtung in einem thermoelectrisch anisotropen Krystall durchgeführt, welche gestattet, das Gesetz dieser Abhängigkeit einer Prüfung zu unterziehen. Das von ihm benutzte Material bestand aus Eisenglanz von der Peder Ankers Grube auf der Insel Langö bei Kragerö in Norwegen. Bezeichnet man die auf Kupfer bezogene thermoelectromotorische Kraft in Volt für einen Grad nach der Richtung der Axe der Isotropie mit τ_γ, nach den zu dieser Axe senkrechten Richtungen mit τ_α, so ist in jenem Eisenglanz:

$$\tau_\gamma = 0{,}0_3 2879, \qquad \tau_\alpha = 0{,}0_3 3138.$$

Für eine unter $\omega = 27^0\ 15'$ gegen die Axe γ geneigte Richtung beträgt die thermoelectrische Kraft $\tau = 0{,}0_3 2923$ Volt.

H. Bäckström bemerkt, dass er aus τ_γ und τ_α den mit dem gemessenen Werthe sehr nahe übereinstimmenden Werth $\tau = 0{,}0_3 2928$ „nach der Gleichung der Ellipse" berechnet habe. Allein es fehlt eine nähere Angabe über diese Ellipse. Man überzeugt sich indessen leicht, dass die Gleichung:

$$\frac{\cos^2\omega}{\tau_\gamma^{\,2}} + \frac{\sin^2\omega}{\tau_\alpha^{\,2}} = \frac{1}{\tau^2}, \tag{1}$$

also die Relationen:

$$\tau = \frac{\tau_\gamma}{\cos\varphi}, \quad \sin^2\varphi = \frac{\tau_\alpha^{\,2} - \tau_\gamma^{\,2}}{\tau_\alpha^{\,2}} \sin^2\omega$$

genau auf den von H. Bäckström mitgetheilten Werth von τ führen.

Sollte H. Bäckström in der That die Ellipse (1) benutzt haben, woran nach seinen Zahlenangaben nicht zu zweifeln ist, so würde die Uebereinstimmung zwischen Be-

1) H. Bäckström, Oefvers. K. Vetensk.-Förh. 1888. No. 8. p. 553.

obachtung und Berechnung auf einem Zufalle beruhen. Denn das vor längerer Zeit von W. Thomson[1]) aus den Principien der Thermodynamik abgeleitete Gesetz für die electromotorischen Kräfte, welche durch ungleichmässige Temperaturvertheilungen in leitenden Krystallen mit einer Axe der Isotropie hervorgerufen werden, ergibt eine andere Beziehung zwischen den Grössen τ_γ, τ_α, ω und τ, aus der ein etwas stärker abweichender, immerhin aber mit der Messung noch recht gut übereinstimmender Werth von τ folgt.

I.

Um das W. Thomson'sche Gesetz zu formuliren, betrachten wir einen Stab aus einem Krystall des hexagonalen oder tetragonalen Systems, der longitudinal in einen, aus einem isotropen Normalmetall hergestellten Stromkreis eingeschaltet ist. Der Stab habe die Gestalt eines rechtwinkligen Parallelepipeds mit den Kantenlängen a, b, l. Die Seitenflächen mit dem Flächeninhalt bl seien parallel zum Hauptschnitte der Längsrichtung l, sodass jede zu ihnen parallele Ebene eine thermoelectrische Symmetrieebene ist. Alsdann haben die Kanten a des Stabes die Richtung einer Symmetrieaxe von der Periode 2.

Der Winkel zwischen der Längsrichtung und der Axe der Isotropie Z werde $= \omega$ gesetzt.

Fliesst durch eine Endfläche des Stabes, deren Inhalt ab ist, in der Zeiteinheit die Electricitätsmenge $\mathfrak{Q}$, so möge die Strömung durch diese Fläche (die Stromintensität für die Flächeneinheit) hinfort bezeichnet werden mit $U = \mathfrak{Q}/ab$.

Ferner seien τ_γ und τ_α die thermoelectrischen Kräfte zwischen dem Normalmetall und zwei Stäben, die parallel und senkrecht zu Z aus dem Krystall geschnitten sind.

A. Wird nun der gleichförmig erwärmte Stab von einem stationären electrischen Strom in der Längsrichtung durchflossen, so erfolgt nach dem für die Peltier'sche Wärme geltenden Gesetze an der Eintrittsfläche in der Zeiteinheit für die Flächeneinheit die Wärmeabsorption:

$$\text{(a)} \qquad \frac{1}{J} \cdot U \cdot \vartheta (\tau_\gamma \cos^2\omega + \tau_\alpha \sin^2\omega),$$

1) W. Thomson, Trans. Roy. Soc. Edinburgh **21.** p. 153. 1857. Math. phys. Papers. Cambridge **1.** p. 266. 1882.

worin J das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit und ϑ die absolute Temperatur der Eintrittsfläche bedeuten. Gleichzeitig findet an der Austrittsfläche eine Wärmeentwickelung von demselben Betrage statt.

Bezeichnet man den in Klammern eingeschlossenen Factor (a) mit τ, so ist ersichtlich, dass die Abhängigkeit des an einer Endfläche durch den Strom erzeugten Peltier-Effectes von der Längsrichtung des Stabes durch die Quadrate der Radien $\sqrt{\tau}$ des Umdrehungsovaloids:

$$\tau_\gamma \cos^2\omega + \tau_\alpha \sin^2\omega = \tau \tag{2}$$

repräsentirt werden kann. Die Richtung der Umdrehungsaxe ist durch die Axe der Isotropie Z bestimmt. Die Längen der Halbaxen parallel und senkrecht zu Z sind gegeben durch $\sqrt{\tau_\gamma}$ und $\sqrt{\tau_\alpha}$.

An Stelle des Ovals (2) kann aber auch die inverse Curve, eine Ellipse mit den Halbaxen $1/\sqrt{\tau_\gamma}$ und $1/\sqrt{\tau_\alpha}$:

$$\tau_\gamma z^2 + \tau_\alpha x^2 = 1 \tag{3}$$

zur geometrischen Darstellung jener Abhängigkeit benutzt werden. Jedenfalls dienen zur Berechnung von τ aus gegebenen Werthen von τ_γ, τ_α, ω die Relationen:

$$\tau = \tau_\alpha \cos^2\psi, \quad \sin^2\psi = \frac{\tau_\alpha - \tau_\gamma}{\tau_\alpha} \cos^2\omega.$$

B. Herrschen auf den Seitenflächen des Stabes übereinstimmende Temperaturen, dagegen auf den Endflächen verschiedene Temperaturen ϑ_0 und ϑ_0', so entsteht, wenn die Endflächen durch einen homogenen, gleichmässig erwärmten Schliessungsbogen aus dem Normalmetall verbunden werden, ein electrischer Strom in der Längsrichtung des Stabes, dessen electromotorische Kraft F nach W. Thomson gegeben ist durch:

$$F = \int_{\vartheta_0'}^{\vartheta_0} (\tau_\gamma \cos^2\omega + \tau_\alpha \sin^2\omega)\, d\vartheta. \tag{b}$$

Die Abhängigkeit der thermoelectrischen Kraft:

$$\frac{dF}{d\vartheta} = \tau_\gamma \cos^2\omega + \tau_\alpha \sin^2\omega = \tau$$

von der Längsrichtung des Stabes wird demnach durch dasselbe Umdrehungsovaloid dargestellt, welches die Abhängig-

keit des Peltier-Effectes an den Endflächen des Stabes von jener Richtung angibt. Dieses Resultat war zu erwarten, da der Peltier-Effect der thermoelectrischen Kraft und der absoluten Temperatur proportional ist.

Hieraus folgt für die auf p. 392 angegebenen Werthe von τ_γ, τ_a, ω der mit H. Bäckström's Messung befriedigend übereinstimmende Werth $\tau = 0{,}0_3 2933$.

II.

Ein rechtwinkliges Parallelepiped aus einem homogenen leitenden Krystall des triklinen Systems sei vollständig eingebettet in das homogene isotrope Normalmetall. Parallel zu den Kantenrichtungen sei ein Axensystem X_1, X_2, X_3 durch den Mittelpunkt O gelegt.

Die ungleichmässige Temperaturvertheilung, welche dadurch hervorgerufen wird, dass einander gegenüberliegende Seitenflächen des Parallelepipeds auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden, erzeugt einen electrischen Strom. Nach W. Thomson ist die thermoelectrische Kraft τ in der Richtung ξ des stärksten Temperaturgefälles:

$$\text{(c)} \qquad \tau = \sum_{h,k=1}^{3} \tau_{hk} \cos(\xi X_h) \cos(\xi X_k).$$

Die neun Coëfficienten τ_{hk} sind die thermoelectrischen Constanten des Krystalls.

Hieraus ist ersichtlich, dass wir zwei Oberflächen benutzen können, um die Abhängigkeit der thermoelectrischen Kraft τ von der Richtung ξ und den Constanten τ_{hk} geometrisch darzustellen. Setzen wir zunächst:

$$\frac{1}{\sqrt{\tau}} \cos(\xi X_h) = y_h, \quad y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 = \frac{1}{\tau},$$

so geht die Gleichung (c) über in:

$$\text{(E)} \quad \begin{cases} 1 = \tau_{11} y_1^2 + \tau_{22} y_2^2 + \tau_{33} y_3^2 + (\tau_{23} + \tau_{32}) y_2 y_3 \\ \qquad + (\tau_{31} + \tau_{13}) y_3 y_1 + (\tau_{12} + \tau_{21}) y_1 y_2. \end{cases}$$

Andererseits erhalten wir durch die Substitution:

$$\sqrt{\tau} \cos(\xi X_h) = z_h, \qquad z_1^2 + z_2^2 + z_3^2 = \tau$$

den Ausdruck:

$$(F) \qquad (z_1^2 + z_2^2 + z_3^2)^2 = \sum_{h,k=1}^{3} \tau_{hk} z_h z_k.$$

Betrachten wir nun y_1, y_2, y_3 und z_1, z_2, z_3 als Punktcoordinaten in dem Coordinatensystem X_1, X_2, X_3, so bedeutet (E) die Gleichung eines Ellipsoids und (F) die Gleichung eines Ovaloids. Der gemeinsame Mittelpunkt ist der Anfangspunkt O. Auf einer von O ausgehenden Geraden schneidet das Ellipsoid die Strecke $1/\sqrt{\tau}$ und das Ovaloid die Strecke $\sqrt{\tau}$ ab. (F) ist die inverse Fläche von (E).

Wählen wir jetzt zu Coordinatenaxen die in ihren Richtungen übereinstimmenden Hauptaxen $\mathfrak{X}_1$, $\mathfrak{X}_2$, $\mathfrak{X}_3$ der beiden Oberflächen, so gehen die Gleichungen derselben über in:

$$(E) \qquad 1 = t_1 \mathfrak{y}_1^2 + t_2 \mathfrak{y}_2^2 + t_3 \mathfrak{y}_3^2,$$

$$(F) \qquad (\mathfrak{z}_1^2 + \mathfrak{z}_2^2 + \mathfrak{z}_3^2)^2 = t_1 \mathfrak{z}_1^2 + t_2 \mathfrak{z}_2^2 + t_3 \mathfrak{z}_3^2,$$

wenn mit $1/\sqrt{t_h}$ die Halbaxen des Ellipsoids und mit $\sqrt{t_h}$, $(h = 1, 2, 3)$, die Halbaxen des Ovaloids bezeichnet werden.

Die thermoelectrische Kraft τ in der Richtung des stärksten Temperaturgefälles ξ wird repräsentirt in dem Ellipsoid (E) *durch den reciproken Werth des Quadrates des zu ξ parallelen Radiusvector und in dem Ovaloid* (F) *durch das Quadrat des zu ξ parallelen Radiusvector.*

Göttingen, im October 1889.

VIII. *Ueber Stösse und Stosstöne zweier in demselben Körper erregten Schwingungsbewegungen; von Dr. Rudolph König in Paris.*

Bei meinen früheren Untersuchungen über den Zusammenklang zweier Töne[1]) hatte ich immer nur Töne angewendet, welche durch gesonderte und von einander isolirte Tonquellen erzeugt wurden, und es blieb demnach noch der Fall zu beobachten übrig, in welchem die beiden primären Töne zugleich durch zwei verschiedene Schwingungsbewegungen in demselben Körper erregt werden.

Der Umstand, dass bei transversal schwingenden Stäben die Tonhöhe von der Breite unabhängig ist, macht, dass ein rechteckiger Stab für jeden Theilton gleicher Ordnung zwei verschiedene Töne ergibt, je nachdem er senkrecht zu seiner einen oder zu seiner anderen Querdimension schwingt, und dass es somit möglich ist, Stäbe für jedes beliebige Intervall herzustellen, wie dieses Wheatstone bei seinen Kaleidophonstäben in Anwendung gebracht hat. Die Schwingungen dieser Stäbe, welche die aus der Composition der beiden rechtwinkligen Schwingungsbewegungen entstehenden Figuren für das Auge darstellen sollen, müssen hierzu sehr grosse Amplituden haben, was sich nur bei sehr dünnen und an einem Ende befestigten Stäben erreichen lässt, deren Schwingungszahlen weit unter der tiefsten Grenze der hörbaren Töne liegen, und wünscht man bei ihnen das Intervall der beiden Töne auch durch das Ohr zu constatiren, so ist man genöthigt, in den beiden Schwingungsrichtungen zwei Theiltöne gleicher Ordnung einzeln nach einander mit dem Bogen zu erregen. Für meine Zwecke musste der vibrirende Körper natürlich gerade die entgegengesetzten Bedingungen erfüllen, nämlich durch seine beiden rechtwinkligen Schwingungsbewegungen gleichzeitig zwei möglichst starke Töne erzeugen, und daher wählte ich für meine Experimente dicke, an bei-

1) R. König, Pogg. Ann. **157**. p. 177. 1876; Wied. Ann. **12**. p. 335. 1881.

den Enden freie Stahlstäbe, welche mit den beiden Knotenstellen ihres tiefsten Transversaltones auf zwei Stegen ruhend, in beiden Transversalrichtungen zugleich erregt wurden.

Für die tiefen Töne der grossen Octave, an deren Intervallen sich die Stösse als solche, und ohne dass sie Töne bilden, beobachten lassen, war diese doppelte Erzeugung nicht ganz leicht zu erreichen. Beim Anstreichen der Kante eines langen Stabes mit dem Bogen in schräger Richtung entstand immer nur einer oder der andere der beiden Töne mit besonderer Stärke, und beim Anschlagen der Kante mit einem dicken Filzklöppel bildeten sich fast immer mehrere höhere Theiltöne, die wegen ihrer grossen Intensität sehr störend auftraten, wogegen sich in dem Stabe eine Schwingungsbewegung allein, durch Anschlagen einer seiner Flächen mit diesem Klöppel sehr wohl erzeugen liess, ohne dass derselbe Uebelstand dabei besonders fühlbar geworden wäre.

Ich fand es daher schliesslich am zweckmässigsten, eine gemischte Methode anzuwenden, nämlich erst den Stab vermittelst des Bogens in starke Horizontalschwingungen zu versetzen und dann durch einen Schlag auf seine Oberfläche auch noch die Verticalschwingungen zu erzeugen.

Ein Stab von ungefähr 1,210 m Länge, 0,03 m Breite, 0,018 m Dicke, auf diese Weise erregt, liess trotz der nicht unbedeutenden Amplituden der beiden Schwingungsbewegungen, doch nur zwei Töne von geringer Stärke hören, sodass man, um die aus ihrem Zusammenklange entstehenden Stösse leicht und deutlich zu vernehmen, das Ohr dem Stabe ziemlich nahe bringen musste, und es war daher bequemer, die Beobachtungen vermittelst eines ins Ohr eingesetzten Kautschukschlauches zu machen, mit dessen offenem Ende man immer leicht und schnell die hierfür passendste Stelle in der Nähe des Stabes finden konnte. Ueber der Mittellinie jeder Seitenfläche und in der ganzen Länge des Stabes liegt senkrecht eine Interferenzschicht der zu der betreffenden Fläche parallelen Schwingungsrichtung, sodass, wenn das offene Ende des Schlauches in diese hineinreicht', man nur den Ton allein hört, dessen Schwingungen zu dieser Fläche senkrecht sind, die passenden Beobachtungsstellen befinden sich also immer in der Mitte des Stabes zwischen diesen Inter-

ferenzstellen und je nach dem Intensitätsverhältnisse der beiden Töne mehr oder weniger in ihrer Mitte.

Machten die beiden Töne des Stabes von 1,210 m Länge 128 und 216 *v. s.* und bildeten somit ein etwas grösseres Intervall als die Sexta 3 : 5, so hörte man ein schnelles, aber einfaches Gerassel von Stössen, deren Anzahl, durch Hülfs- und Zwischengabeln bestimmt, sich als zwanzig ergab. Es waren also hier die oberen Stösse, welche allein vernommen wurden. Verringerte man die grössere Querdimension des Stabes bis seine beiden Töne das Intervall 8 : 13, mit 128 und 208 *v. s.* gaben, so wurde dass Stössegerassel verworren, was das Hinzutreten der unteren Stösse anzeigte, und blieb auch bei weiterer Verringerung des Intervalles verworren, bis ganz in der Nähe der Quinte ein bis zwei aus den unteren und oberen Stossreihen gebildete secundäre Stösse hervortraten.

Bei kurzen, dicken Stäben für die Hervorbringung der hohen Töne von c'''' bis c'''''', deren Intervalle für die Beobachtung der Stosstöne am günstigsten sind, findet nicht die geringste Schwierigkeit der doppelten Erregung statt, und es ist sogar auffällig, mit welcher Leichtigkeit und in wie weiten Grenzen die in einer Richtung erregte Schwingungsbewegung sich der anderen mittheilt, denn während die Töne zweier Körper nicht um mehr als eine Schwingung auf etwa 128 von einander verschieden sein dürfen, um sich noch einigermaassen gut gegenseitig influenziren zu können, hört man bei diesen Stäben, wenn sie stark und senkrecht auf eine ihrer Flächen mit einem Stahlhammer angeschlagen werden, immer mehr oder weniger laut auch den zweiten Ton auftreten. Will man jedoch beide Töne zugleich mit nahezu gleicher Stärke erregen, so muss man mit dem Hammer unter gleichem Winkel zu den beiden Seitenflächen auf eine ihrer Kanten schlagen, welche ich deshalb zweckmässig fand, zu einer schmalen Anschlagefläche abzustumpfen. Höhere Theiltöne treten bei diesen hohen Klangstäben neben den beiden Grundtönen gar nicht mehr auf, und dabei sind diese letzteren von sehr grosser Intensität, sodass denn auch Stäbe dieser Art von ungefähr 0,20 m Länge, welche für die Intervalle 8 : 9 bis 8 : 16 mit dem Grundtone $c'''' = 4096$ *v. s.* ge-

nau abgestimmt waren, die Stosstöne ausserordentlich laut und deutlich hören liessen.

Bei den Intervallen 8:9 und 4:5 trat der untere Stosston allein auf, 8:11 und 8:13 liessen die unteren und oberen Stosstönen 3 und 5, 5 und 3 zugleich hören, ebenso 4:7 den unteren Stosston 3 und den oberen 1. Bei der Quinte 2:3, wo der untere und obere Stosston zusammenfallen, erklang der somit doppelt erzeugte Ton 1 ausserordentlich stark und verstimmte man das Intervall der primären Töne dadurch, dass man auf eine Fläche des Stabes gegen die beiden Enden hin etwas Wachs klebte, so konnte man die aus den beiden nun nicht mehr genau zusammenfallenden Stosstönen gebildeten secundären Stösse hören, welche am deutlichsten waren, wenn ihre Anzahl ungefähr zwei in der Secunde betrug. Die Septime 8:15 liess allein den oberen Stosston 1 vernehmen und bei der um einige Schwingungen verstimmten Octave konnte man die oberen primären Stösse einzeln zählen.

Von den Intervallen der zweiten Periode, 1:2 bis 1:3, untersuchte ich nur die zwischen 1:2 und 4:9 liegenden, welche allein die unteren Stösse und Stosstöne dieser Periode beobachten liessen.

Das Resultat aller dieser Experimente war also, dass auch bei dem Zusammenklang zweier in demselben Körper erregten Töne das Gesetz sich bestätigt fand, welches die Erscheinungen beim Zusammenklang zweier durch gesonderte Tonquellen erzeugter Töne hatte erkennen lassen, und nach dem die Stösse und Stosstöne der Intervalle $n : hn + m$, wo h eine ganze Zahl und m kleiner als n ist, wenn m viel kleiner als $n/2$, gleich m, wenn m viel grösser als $n/2$, gleich $n-m$, und wenn m sich $n/2$ nähert, gleich n und $n-m$ sind.

Bei der Construction der Klangstäbe machte ich einige Bemerkungen, welche mit dem Hauptgegenstande meiner Untersuchungen zwar nichts zu thun hatten, vielleicht aber an und für sich nicht ohne Interesse sein dürften.

Der genauen Abstimmung aller im Vorhergehenden besprochenen Intervalle stehen keine Hindernisse entgegen, anders ist es jedoch beim Unisono, wo bei allen von mir

untersuchten Fällen sehr verwickelte Verhältnisse eintraten. Als ich bei vier Stäben, welche die Töne c'''' und nahezu d'''' gaben, den höheren Ton auch auf c'''' zu stimmen versuchte, und zu diesem Zwecke die grössere Dimension mehr und mehr verringerte, sank der Stosston, welcher ursprünglich ungefähr c'' gewesen war, zuerst ganz regelmässig. Er ging durch die eingestrichene, und dann durch die kleine Octave, ohne dass dabei etwas Besonderes zu bemerken gewesen wäre. In der grossen Octave wurde er aber dann mehr und mehr von einem sehr starken und verworrenen Stössegerassel begleitet, und war er ungefähr bis F oder E, also bis auf einige vierzig Doppelschwingungen gesunken, so fing er wieder an zu steigen, statt noch tiefer zu werden, sich dann in Stösse aufzulösen und schliesslich ganz zu verschwinden, wie man dieses hätte erwarten sollen. Es mussten also entweder die beiden den Stosston bildenden Töne sich nicht regelmässig mehr und mehr einander genähert haben, oder der Stosston, dessen Tonhöhe stieg, war von anderen Tönen gebildet worden, als der, welchen man anfänglich tiefer und tiefer werden hörte.

Das sehr starke und verworrene Stössegerassel, welches den Stosston begleitete, schien anzuzeigen, dass der Stab mehrere, dem Unisono nahe Töne zugleich hervorbrachte, und bei einer genauen Analyse der ganzen Tonmasse vermittelst Hülfsstimmgabeln fand ich bei einem Stabe mit dem Stosstone von nahezu G, neben den beiden sehr starken Tönen von 3998 und 4096 *v. d.*, noch einen starken Ton von 3950 und einen etwas schwächeren von 4045 *v. d.*, also zwei Tonpaare, in denen beiden ein sehr starker Ton von einem schwächeren und ungefähr um 48 bis 50 *v. d.* tieferen begleitet war. Ein anderer Stab mit dem Stosstone von 94 *v. d.* liess in seiner Tonmasse neben den beiden sehr starken Tönen von 4002 und 4096 *v. d.* noch einen ziemlich starken Ton von 3956 und einen sehr schwachen von 4048 *v. d.* wahrnehmen, sodass der Abstand der beiden Töne in jedem Tonpaare von 46 bis 48 *v. d.* also auch hier wieder ziemlich derselbe war, wie in den Tonpaaren des ersten Stabes.

Würden bei einer fortgesetzten Verringerung der ursprünglich grösseren Querdimension dieser Stäbe ihre Stoss-

töne bis auf 48 oder 50 *v. d.* gesunken und dann wieder gestiegen sein, so hätte die Existenz ihrer beiden Tonpaare diesen Vorgang vollständig erklären können, denn in der That, wäre das höhere Tonpaar, *b*, bis zum Unisono des tieferen, *a*, gesunken, so würde ein Stosston von 46 bis 48 *v. d.* mehrfach durch die höheren und tieferen Töne beider Tonpaare, *a* und *b*, entstanden sein, und wäre das Tonpaar *b* hierauf noch tiefer geworden, so hätte der Stosston des höheren Tones von *a* mit dem tieferen von *b* dann höher werden müssen. Das Experiment ergab jedoch, dass diese Tonpaare bei den beobachteten Erscheinungen nur das verworrene Stössegerassel bewirkt, dass das aufeinander folgende Sinken und Steigen des Stosstones aber durch die eigenthümlichen Veränderungen beider stärksten Töne während der fortgesetzten Verringerung ein und derselben Querdimension des Stabes entsteht, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher die beiden stärksten Töne und der Stosston angegeben sind, die man an einem Stabe, dessen eine Querdimension fünfmal, und an einem anderen, dessen eine Dimension dreimal verringert wurde, nach jeder dieser Verringerungen beobachten konnte.

I.

4002 — 4096	*v. d.*	Stosston	94	*v. d.*
3990 — 4068	„	„	78	„
3974 — 4056	„	„	82	„
3955 — 4065	„	„	110	„
3948 —		„	154	„

II.

3930 — 4022	„	„	92	„
3926 — 4008	„	„	82	„
3907 — 3998	„	„	91	„

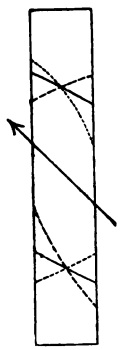
Eine kleine Unregelmässigkeit in der Bildung der beiden Töne hätte bei diesen Stäben vielleicht schon dadurch bewirkt werden können, dass die eine der beiden Kanten, welche bei der Verringerung der einen Dimension unberührt blieben, zu einer schmalen Anschlagefläche abgestumpft war; die gefundenen Schwingungszahlen stimmen aber so wenig weder mit dem Gesetze überein, nach welchem bei den Transversalschwingungen der Stäbe die Breite ohne Einfluss auf die Tonhöhe sein soll, noch mit dem, nach welchem bei diesen

Schwingungen die Tonhöhe in umgekehrten Verhältniss zu der Dicke der Stäbe steht, dass hier eigenthümliche Rückwirkungen der beiden oder vielmehr der vier Schwingungsbewegungen aufeinander stattfinden müssen, welche ganz aufzuklären aber noch weitere Untersuchungen nöthig sein würden.

Das Auftreten zweier Tonpaare in einem fast quadratischen Stabe dürfte sich dagegen wohl durch die weder zu den Seiten, noch zu den Diagonalen des Durchschnittes parallele Richtung der beiden Elasticitätsaxen erklären lassen, denn es scheint in der That, dass die schräge Neigung der Elasticitätsaxen zu den Seiten eines schwingenden Körpers diesem die Fähigkeit ertheilt, zwei verschiedene Theiltöne gleicher Ordnung in derselben Schwingungsrichtung hervorbringen zu können, wie sich dieses an schmalen Brettchen von Tannenholz beobachten lässt. Erzeugt man in einem solchen, in welchem die Fibern in der Längenrichtung laufen, den tiefsten Transversalton, so entsprechen diesem bekanntlich zwei scharf gezeichnete transversale Knotenlinien, und man erhält auch ebenfalls wieder zwei gleiche, wenn auch gewöhnlich etwas weniger scharf gezeichnete Linien, wenn die Holzfasern zur Längenrichtung rechtwinklig liegen. Bei Brettchen aber, in denen die Fasern um 45° zur Längenrichtung geneigt waren, entstand zuerst, und am leichtesten, ein Transversalton mit zwei zu einander fast parallelen Knotenlinien, deren Neigung zwischen die der Fasern und die Breitenrichtung fiel, dann liess sich aber auch noch in denselben ein anderer, etwas tieferer Ton ebenfalls mit nur zwei Transversallinien erregen, von denen die eine eine entgegengesetzte Richtung und geringere Neigung, die andere eine gleiche Richtung und grössere Neigung als die Fasern zur Längenrichtung hatte. Diese beiden Linien waren gekrümmt und konnten ihre Plätze vertauschen, ohne dass der Ton sich dabei veränderte. In beiden Lagen schnitten sie die beiden Parallellinien des höheren Tones nahezu in demselben Punkte. Diese beiden Schnittpunkte von je drei Linien stehen jedoch nicht ausnahmslos gleich weit von den Enden der Brettchen ab, da die Elasticität in der ganzen Länge derselben nicht immer gleich ist, und bei einem Brettchen

von 0,18 m Länge betrug der Unterschied zwischen beiden Abständen sogar 8 mm, obgleich die Holzfasern desselben dem Aussehen nach äusserst gleichförmig und regelmässig waren.

Bei einem Brettchen von 0,25 m Länge, 0,05 m Breite, 0,01 m Dicke, und bei Brettchen von 0,18 m Länge, 0,04 und 0,03 m Breite, 0,05 m Dicke, betrug der Unterschied in der Tonhöhe der beiden verschiedenen Töne fast einen Ton. Die Figur zeigt eines dieser beiden Brettchen mit den drei Paar Knotenlinien in viertel Grösse, und die Richtung der Holzfasern ist in derselben durch den Pfeil angegeben.



Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass auch bei den Kaleidophonstäben die beiden Schwingungsbewegungen fast nie so in Einklang gebracht werden können, dass die aus ihnen entstehende Ellipse fest und ohne Schwankungen bleibt, sondern verringert man mehr und mehr die ursprünglich etwas grössere Querdimension, so verlangsamt sich die Drehung der Ellipse nur bis zu einem gewissen Grade, und wird darauf wieder schneller, ebenso wie bei den Klangstäben der Stosston nur bis zu einer gewissen Tiefe sank, um dann wieder zu steigen.

Paris, im Januar 1890.

IX. *Ueber Klänge mit ungleichförmigen Wellen; von Dr. Rudolph König in Paris.*

In einer früheren Abhandlung, welche ich unter dem Titel „Bemerkungen über die Klangfarbe“ veröffentlicht[1]), habe ich bewiesen, dass die Phasendifferenz der einen Grundton begleitenden Töne keineswegs ohne Einfluss auf die Klangfarbe sei, wie man bis dahin angenommen hatte, sondern sogar recht bedeutende Aenderungen in derselben bewirken könne. Ich zeigte, dass die Existenz der Stösse bei getrübten harmonischen Intervallen schon allein hinreichte, um zu beweisen, dass ein solcher Einfluss der Phasendifferenz auf die Klangfarbe nothwendigerweise bestehen müsse; und verschiedene Experimente mit der Wellensirene, deren Resultate ausnahmslos darin übereinstimmten, dass sie diesen Einfluss sehr deutlich erkennen liessen, hatten also hauptsächlich nur den Zweck gehabt, die Grösse dieses Einflusses zur Wahrnehmung zu bringen. Hiernach musste somit die Klangfarbe als von der Anzahl der relativen Intensität und der Phasendifferenz der den Grundton begleitenden harmonischen Töne abhängig erklärt werden, und ein noch anderes Element, welches auf dieselbe einwirken könnte, lässt sich auch nicht denken, so lange man mit Klängen zu thun hat, die nur durch gleichförmige Wellen hervorgerufen werden. Man kann nun aber die Frage aufwerfen, ob zur Erzeugung eines Klanges es wirklich durchaus nothwendig sei, dass die aufeinander folgenden Wellen alle eine durchaus gleiche Form besitzen, oder ob nicht vielleicht gewisse Veränderungen oder Umwandelungen dieser Form eintreten können, ohne dass dadurch die einheitliche Empfindung des Klanges aufgehoben wird.

Diese Frage gewinnt besonders dadurch an Wichtigkeit, dass die Theiltöne der tönenden Körper, d. h. die Töne, welche diese Körper einzeln hervorzubringen im Stande sind, indem sie mit verschiedenen Unterabtheilungen schwingen, in Wirklichkeit nie ihren theoretischen Werthen genau entsprechen, sondern sich diesen Werthen immer nur mehr oder weniger nähern, wie ich dieses auch schon in der oben erwähnten

1) R. König, Wied. Ann. 14. p. 369. 1881.

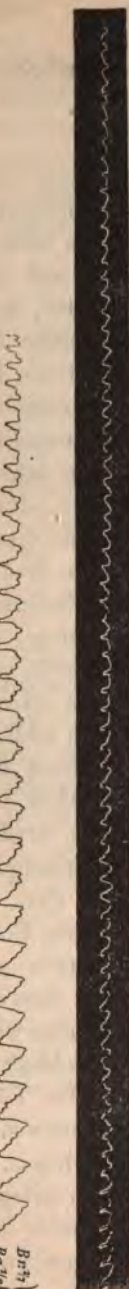


Fig. 2a. Fig. 1. Fig. 2.

Abhandlung angegeben und an den verschiedenen tönenden Körpern nachgewiesen habe. Wenn also ein solcher Körper neben seinem Grundton mehrere seiner Theiltöne zugleich ertönen lässt, so werden dadurch Wellen hervorgerufen, welche wegen der beständigen Phasenverschiebung dieser Theiltöne einem beständigen Formenwechsel unterworfen sind, und dieser Fall tritt bei den musikalischen Instrumenten um so häufiger ein, als bei den wichtigsten derselben hauptsächlich die Schwingungen der Saiten und die der Luftsäulen zur Anwendung kommen, also gerade derjenigen tönenden Körper, welche mit ganz besonderer Leichtigkeit Theiltöne bilden, und mehrere derselben zugleich hervorbringen können. Man erhält daher auch bei der Aufzeichnung der Bewegung einzelner Punkte der gestrichenen Saiten sehr häufig, und der angeschlagenen wohl sogar immer, Curvenreihen von beständig wechselnder Form, und zwar keineswegs nur bei beträchtlich langen, wenig gespannten Saiten, deren Grundton sehr tief ist, also etwa den Saiten der tiefsten Töne des Claviers, sondern auch bei Saiten, deren Grundtöne den mittleren und höheren Lagen entsprechen. So zeigt z. B. die Curvenreihe Fig. 1, die den Tonschriften entnommen ist, welche die Abhandlung von Cl. Neumann „Ueber die Schwingungen gestrichener Saiten“[1]) begleiten, die Bewegung eines Punktes einer gestrichenen $\overline{\overline{e}}$ Saite, und Fig. 2 zwei Tonschriften

1) Cl. Neumann, Wien. Ber. 20. Jan. 1870.

einer nur 0,50 m langen und auf *c'* gestimmten Stahlsaite, welche vermittelst eines kleinen Korkhammers angeschlagen wurde. Die Saiten der tiefsten Töne des Claviers würden nicht nur wegen ihres wenig ausgebildeten musikalischen Charakters ein unzweckmässig gewähltes Beispiel abgeben, sondern auch darum, weil die Ueberspinnung derselben mit Kupferdraht nicht ihre ganze Länge einnimmt, und sie also nicht als gewöhnliche einfache Saiten betrachtet werden können.

Von Körpern mit ganz unharmonischen Theiltönen sollte man erwarten, dass sie vollständig unfähig sein müssten Klänge vermittelst dieser zu bilden, und doch hat der Sprachgebrauch den Glocken gewöhnlich einen Klang zuerkannt. Es ist wahrscheinlich die sehr grosse Anzahl der durch das Aufschlagen des Klöppels zugleich erregten Töne, und die sehr beträchtlich grössere Intensität eines derselben, welche es schwer macht, das ganze Tongemisch zu entwirren, und dieses wie einen Klang von der Tonhöhe des Tones grösster Intensität auffassen lässt, wenigstens während einer kurzen Zeit nach dem Anschlagen, denn beim Ausklingen der Glocken verschwinden ihre höheren Töne schneller, als die tieferen, sodass zuletzt nur noch ihr Grundton gehört wird, welcher aber nicht der Ton stärkster Intensität der Glocke zu sein pflegt, nach dem ihre Tonhöhe angegeben wird, wie bekanntlich Lord Rayleigh an fünf Glocken hat constatiren können.

Würde das Ohr, wenn nicht ganz rein harmonische oder auch ganz unharmonische Töne einen starken Grundton begleiten, diese immer aus dem Tongemische einzeln heraushören, andererseits aber rein harmonische Töne stets mit ihrem Grundtone zu einer einheitlichen Empfindung verschmelzen, so möchte damit eine scharfe Grenze zwischen Zusammenklängen und Klangfarben gezogen sein, und Untersuchungen über die Zusammenklänge könnten dann von dem Studium der Klangfarbe ausgeschlossen bleiben; da jedoch beides nicht der Fall ist und geübte Ohren ebensowohl häufig harmonische Töne aus einem Klange einzeln heraushören können, wie es ihnen andererseits oft unmöglich ist, Zusammenklänge unharmonischer Töne zu entwirren, so habe ich eine Reihe Versuche über das Verhalten und die Wirkung unrein harmonischer und auch unharmonischer, einen

starken Grundton begleitender Töne angestellt, um zu sehen, ob sich nicht wenigstens einige feste Anhaltspunkte darüber gewinnen liessen, obgleich die Resultate derartiger Untersuchungen natürlich in nicht geringem Grade von der musikalischen Ausbildung des beobachtenden Ohres abhängen müssen, und z. B. ein geübter Orchesterdirigent oft noch die einzelnen Töne aus einem Tongemische heraushören wird, welches weniger geübte Ohren schon wie einen durchaus einheitlichen Klang empfinden.

Ich machte diese Experimente mit Wellensirenenscheiben, welche nach demselben Princip construirt waren, das ich auch bei früheren Untersuchungen schon mehrfach angewendet, d. h. ich übertrug die einen einfachen Grundton darstellenden Sinuscurven auf die Peripherie eines Kreises und auf diese dann wieder die Sinuscurven derjenigen Töne, von welchen ich den Grundton wollte begleiten lassen; die so erhaltene Wellenlinie wurde dann am Rande einer Metallscheibe ausgeschnitten und durch eine schmale Windspalte angeblasen, während die Scheibe selbst auf einem Rotationsapparate in Umdrehung versetzt war.

In einer ersten Versuchsreihe untersuchte ich den Fall, in welchem ein Grundton von unrein harmonischen Tönen begleitet ist, und welcher also besonders oft bei denjenigen tönenden Körpern eintreten muss, deren Theiltöne der Theorie nach der Reihe der harmonischen Töne angehören.

Fig. 3.

Bei der ersten Scheibe (Fig. 3) hatte ich auf 24 den Grundton darstellende Sinuscurven, die Sinuscurven der Töne $2.24 + 1$, $3.24 + 3$, $4.24 + 5$, $5.24 + 7$, übertragen und bei allen dasselbe Verhältniss zwischen der Länge und der Höhe wie beim Grundton beibehalten. Wie zu erwarten stand, ergab das Experiment, dass man die Tonmasse in diesem Falle sehr deutlich als aus einzelnen Tönen zusammengesetzt vernimmt, obgleich bei der Beobachtung der Umstand sehr stört, dass die Reihe von 24 Grundwellen von sehr verschiedener Form zu

kurz ist, um nicht als Periode aufzutreten, welche bei jedem Umlaufe der Scheibe wie eine Schwebung wirkt, was dem Tongemische also einen intermittirenden Charakter gibt.

Beim Anblick dieser Scheibe dürfte man kaum geneigt sein, zu glauben, dass Schwingungen von so verschiedener Form wie diese von einem tönenden Körper sollten ausgeführt werden können, und doch wird man bemerken, dass ein Theil der in Fig. 1 gegebenen Tonschrift einer gestrichenen e''-Saite gerade eine auffallende Aehnlichkeit mit den Wellencurven auf der einen Hälfte dieser Scheibe zeigt.

Für die Construction der zweiten Scheibe (Fig. 4) hatte ich dieselben Wellenzahlen benutzt, die Höhe der Wellen im Verhältniss zu ihrer Länge aber für jeden höheren Ton verhältnissmässig abnehmen lassen. Hier nahm nun schon das Tongemisch weit mehr den Charakter eines Klanges an, wenn derselbe auch intermittirend war, da der Uebelstand der zu kurzen Periode im Verhältniss zu dem sehr beträchtlichen Wechsel der Wellenform auch bei diesem Experimente wie beim ersten stattfand.

Fig. 4.

Fig. 5.

Die Wellenreihen der dritten Scheibe (Fig. 5) waren 24, 6.24+6, 7.24+8, 8.24+12 und beim Anblasen hörte man den Grundton und die höhere Tonmasse, welche durch die drei hohen Töne zusammen gebildet wurde, gesondert. Der Abstand zwischen dem tiefen Grundtone und diesen hohen Tönen war hier offenbar zu gross, um eine Verschmelzung zu gestatten.

und es galt nun also, diese Kluft auszufüllen. Dies lässt sich schon mit derselben Scheibe ausführen, da der einfache Ton, welcher entsteht, wenn man Sinuscurven durch eine zu ihrer Fortpflanzungsrichtung senkrechten Spalte anbläst, sofort in einen Klang mit starken harmonischen Tönen übergeht, deren Intensität nach der Höhe zu regelmässig abnimmt und deren Phasendifferenz, wenn die Spalte in der Richtung der Rotationsbewegung der Scheibe geneigt ist, 0 beträgt und im entgegengesetzten Falle $\frac{1}{2}$. Neigt man nun also die anblasende Spalte vor der Wellencurve der rotirenden Scheibe in der einen oder der anderen Richtung und verwandelt somit den einzelnen Grundton in eine Reihe harmonischer Töne, so verschmelzen für mein Ohr die drei den harmonischen Tönen 6, 7, 8 nahen Töne vollständig mit diesem Klange.

Auf einer vierten Scheibe (Fig. 6) hatte ich die Kluft, welche zwischen dem Grundtone und den drei unrein harmonischen Tönen 6, 7, 8 auf der dritten Scheibe bestand, direct ausgefüllt, indem ich die Sinuscurven dieser drei hohen Töne statt auf 24 Sinuscurven auf 24 Wellencurven übertrug, welche aus den ersten fünf rein harmonischen Tönen gebildet waren, und das Tongemisch, welches ich beim Anblasen derselben erhielt, hatte dann wieder durchaus den Charakter eines Klanges, und zwar bei allen Stellungen der Windspalte. Steht diese senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung, so ist der Klang scharf und wird noch schärfer, wenn man sie etwas in der den Curvengipfeln entgegengesetzten Richtung neigt, bis die Spitzen der Curven früher als ihre anderen Theile vor die Spalte treten; der Klang wird weniger scharf und runder bei der Neigung der Spalte in der Richtung der Curvengipfel, wie sich erwarten liess.

Fig. 6.

Aus allen diesen Versuchen scheint also hervorzugehen, dass das Ohr ein Tongemisch, welches aus einem Grundton

und einer Reihe nach der Höhe zu mehr und mehr verstimmter harmonischer Töne besteht, sehr wohl als einen Klang empfinden kann, und dieses um so leichter thut, als diese Töne eine vollständigere Reihe bilden und ihre Intensitäten sich einer regelmässigen Abnahme nach der Höhe zu nähern. Befinden sich dagegen in der Reihe grosse Lücken oder haben einzelne dieser Töne eine beträchtlich grössere Intensität als die anderen, so verliert das Tongemisch dadurch mehr oder weniger seinen einheitlichen Charakter.

Das Zusammenwirken der unrein harmonischen Töne ist sicherlich wohl auch die hauptsächlichste Ursache der sehr scharfen und schmetternden Klänge solcher Instrumente, wie z. B. der Trompeten, welche sich durch den Zusammenklang rein harmonischer Töne weit schwerer dürften erklären lassen, denn wenn auch die Intervalle zwischen zwei aufeinanderfolgenden harmonischen Tönen nach der Höhe zu kleiner und kleiner werden, so bleibt doch ihr Abstand von einander in Schwingungszahlen immer derselbe und stets gleich der Schwingungszahl des Grundtones, wenn aber z. B. bei einem Trompetenton c' dieser Abstand immer 256 *v. d.* beträgt, so können dabei durchaus keine Stösse von merklicher Wirkung und folglich auch keine scharfen Rauhigkeiten entstehen. Ganz anders verhält sich die Sache aber, wenn die Theiltöne zu den unrein harmonischen gehören, denn in diesem Falle geben erstens alle mit dem Grundtone primäre Stösse, und zwar jeder von ihnen eine andere Anzahl, dann aber müssen diese unrein harmonischen Töne auch unter sich zahlreiche und starke secundäre Stösse erzeugen, d. h. Stösse, welche durch den Zusammenklang der von ihnen gebildeten Stosstöne entstehen und diese tragen wahrscheinlich sogar noch mehr dazu bei, ein vielfältiges Gerassel hervorzubringen und somit den Klang scharf und schmetternd zu machen, als die ersteren.

Weit weniger häufig als der bisher untersuchte, dürfte in der Wirklichkeit der Fall vorkommen, in welchem gleich lange Wellen von verschiedener Form aufeinanderfolgen, die nicht aus dem Zusammenklange unrein harmonischer oder auch ganz unharmonischer Töne mit dem Grundton entstanden sind.

Blies ich eine Reihe von Wellen an, welche alle denselben Grundton enthielten, bei denen aber die Zahl, Inten-

sität und Phasendifferenz der harmonischen Töne beständig in einer Weise wechselten, dass dadurch sehr verschiedene Formen entstanden waren, die weder gleiche Amplituden, noch auch isochrone Maxima der Verdichtung und Verdünnung darstellten (Fig. 7), so hörte man den Grundton begleitet von einem sehr starken Rasseln, in welchem auch noch einige Töne schwach vernehmbar waren, was alles zusammen jedoch in keiner Weise einen musikalischen Klang bildete.

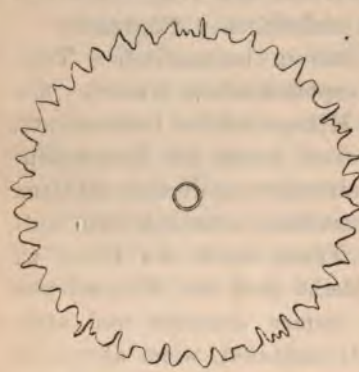


Fig. 7.

Fig. 8.

Wiederholte sich in einem anderen Wellenzuge nur eine kleine Anzahl solcher Wellen periodisch (Fig. 8), so wirkten diese Perioden wie einzelne Tonimpulse, welche bei geringerer Anzahl wie Stösse, bei grösserer aber als Ton neben dem Grundtone von dem starken Gerassel begleitet, gehört wurden, was aber auch wieder noch keinen musikalischen Klang gab.

Durchaus andere Resultate erhält man aber mit Wellen, deren Formenwechsel der Art ist, dass sie bei demselben nicht aufhören, gleiche oder doch wenigstens nahezu gleiche Schwingungsweiten und isochrone Maxima der Compression und Dilatation darzustellen. Wurde eine Reihe kleiner unregelmässiger Wellen auf die Sinuscurven des Grundtones übertragen (Fig. 9), welche den Kräuselungen vergleichbar waren, die man über grosse Wasserwellen laufen sieht, ohne dass sie die Grundform derselben wesentlich modificiren, so rief sie keine vom Grundtone gesonderte Empfindung hervor und verschmolz vielmehr mit diesem vollständig, sowohl wenn derselbe beim Anblasen mit senkrechter Windspalte nur allein existirte, wie auch wenn er bei geneigter Windspalte von harmonischen Tönen begleitet war.

Eine andere Folge von Wellen sehr verschiedener Form, welche ich dadurch erhalten, dass ich von einer Reihe Sinuscurven nur die äussersten Gipfel und Thaltiefen unverändert gelassen, die zwischenliegenden Stücke aber sehr beträchtlich ganz nach Willkür und auf jeder Welle in anderer Art verändert hatte (Fig. 10), liess ebenfalls einen Klang hören, dem auch in allen seinen Abänderungen, welche man durch die verschiedenen Stellungen der Windspalte bewirken konnte, in keiner Weise der musikalische Charakter fehlte.

Fig. 9.

Fig. 10.

Die Versuche dieser zweiten Reihe zeigen also, dass kleine Unregelmässigkeiten, welche nicht wesentlich die Grundform der Wellen verändern, die Bildung eines Klanges nicht hindern, und dass auch gleich lange Wellen von selbst sehr verschiedener Form einen Klang erzeugen können, wenn nur ihre Amplituden sich immer ziemlich gleich bleiben und die Maxima ihrer Verdichtungen und Verdünnungen isochrone Reihen bilden, wobei es jedoch nicht nöthig ist, dass die einen gerade in die Mitte der anderen fallen.

Bei allen diesen Klängen, welche durch verschieden geformte Wellen erzeugt werden, haben alle Wellen stets den gleichen Grundton; die harmonischen Töne, in welche sich jede einzelne dieser Wellen zerlegen lässt, gehören somit immer alle derselben Reihe an, und wollte man also auch diese Klänge als allein aus Grundton und harmonischen Tönen entstanden erklären, so müsste man sagen, dass bei ihnen die den Grundton begleitenden harmonischen Töne ihre relative Intensität und ihre Phasendifferenz von Welle zu Welle verändern.

Paris, Januar 1890.

X. *Bestimmung der Elasticitätsconstanten für Kalkspath. Unter Benutzung der Biegungsbeobachtungen von G. Baumgarten; von W. Voigt.*

(Im Auszug aus den Nachr. v. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1889, Nr. 19 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Der Kalkspath ist zuerst von allen Krystallen auf seine Elasticitätsverhältnisse hin untersucht worden; die Beobachtungen der Biegungen prismatischer Stäbchen durch G. Baumgarten[1]) haben die Abhängigkeit seines Elasticitätscoëfficienten oder, wie wir präciser sagen, seines Dehnungswiderstandes von der Richtung klargestellt und die überraschende Grösse seiner Aenderung gezeigt.

Absolute Werthe für diese Coëfficienten konnten jene Beobachtungen aber besonders deshalb nicht liefern, weil die Stäbchen, welche Baumgarten damals unter grossen Schwierigkeiten selbst anfertigen musste, derjenigen feinen Politur entbehrten, welche allein die sichere Bestimmung ihrer Dimensionen gestattet. Bei dem enormen Einfluss, den namentlich die Dicke der Prismen bei der Berechnung des Dehnungswiderstandes übt, musste diese Unsicherheit in den absoluten Werthen grosse Fehler verursachen, während sie das Gesetz ihrer Aenderung mit der Richtung weniger betraf, da hier nicht der absolute Werth des Fehlers in der Dickebestimmung, sondern nur seine Aenderung von Stäbchen zu Stäbchen wirksam ist.

Nachdem in dem optischen Institut von Hrn. Dr. Steeg und Reuter in Homburg, das seinerzeit jene erste Arbeit nicht übernehmen wollte, Vorkehrungen getroffen sind, um die für die elastischen Beobachtungen nöthigen Prismen herzustellen, bietet die vollständige Bestimmung der Elasticitätsconstanten und damit der absoluten Werthe der Dehnungs- und Drillungswiderstände für Kalkspath weniger Schwierigkeiten, als für die meisten anderen Krystalle, weil von ihm

1) G. Baumgarten, Pogg. Ann. **152.** p. 369. 1874.

das nöthige Beobachtungsmaterial leicht in höchster Vollkommenheit zu beschaffen und die genannte Werkstatt überdies in seiner Bearbeitung ganz besonders erfahren ist.

In die Beobachtungen haben wir uns in der Weise getheilt, dass Baumgarten die Messung der Biegungen, ich diejenige der Dimensionen und der Drillungen übernahm; bei der Bestimmung der Dimensionen hat mir, wie schon früher Hr. Dr. Drude treulich geholfen.

Schliesslich habe auch ich die Biegungen eines grossen Theiles der Stäbchen gemessen, weil es von Interesse schien, zu constatiren, in wie weit unsere beiden Apparate bei demselben Material übereinstimmende Resultate ergäben.

Formeln für das rhomboëdrische System.

Die für die Berechnung der Beobachtungen zu benutzenden Gleichungen sind ausführlich an anderen Orten[1]) entwickelt; es genügt demnach hier die Zusammenstellung der wichtigsten Resultate.

Das Spaltungsrhomboëder sei so aufgestellt, dass die Z-Axe in die Hauptaxe, die YZ-Ebene in eine krystallographische Symmetrieebene fällt und die $+Y$-Axe aus einer der um die $+Z$-Axe herumliegenden Rhomboëderflächen austritt.

Das System der Elasticitätsconstanten sei dann bezeichnet durch das Schema:

(1)

	x_x	y_y	z_z	y_z	z_x	x_y
$-X_x$	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	0	0
$-Y_y$	c_{12}	c_{11}	c_{13}	$-c_{14}$	0	0
$-Z_z$	c_{13}	c_{13}	c_{33}	0	0	0
$-Y_z$	c_{14}	$-c_{14}$	0	c_{44}	0	0
$-Z_x$	0	0	0	0	c_{44}	c_{14}
$-X_y$	0	0	0	0	c_{14}	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$

seine Determinante heisse S, und in ihr der Coëfficient des $h$ten Elementes in der $k$ten Columne S_{hk}; wir setzen:

$$S_{hk}/S = s_{hk}. \tag{2}$$

Dann gilt:

$$\left\{\begin{array}{l} s_{11} = s_{22}, \quad s_{13} = s_{23}, \quad s_{44} = s_{55}, \quad s_{66} = 2(s_{11} - s_{12}), \\ \qquad\qquad s_{14} = -s_{24} = \frac{1}{2}s_{56}; \end{array}\right. \tag{3}$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. **31.** p. 495. 1887; **36.** p. 743. 1889.

alle übrigen s_{hk} sind gleich Null. Als unabhängig behalten wir bei:

$$s_{11},\ s_{33},\ s_{44},\ s_{12},\ s_{13},\ s_{14}.$$

Der *Dehnungscoëfficient* E in einer durch die Richtungscosinus α, β, γ gegen die Coordinatenaxen bestimmten Richtung hat dann den Werth:

$$(4)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathrm{E} = {} & s_{11}(1-\gamma^2)^2 + s_{33}\gamma^4 + (s_{44}+2s_{13})\gamma^2(1-\gamma^2) \\ & + 2s_{14}\beta\gamma(3\alpha^2-\beta^2). \end{aligned} \right.$$

Durch diesen Dehnungscoëfficienten E bestimmt sich die Biegung η eines rechteckigen Prismas von den Dimensionen L, B, D durch ein in seiner Mitte angreifendes Gewicht P nach der Formel:

$$(5)\quad \eta = \mathrm{E}\frac{PL^3}{4BD^3}.$$

$1/\mathrm{E} = E$ nennen wir den *Dehnungs-* oder *Biegungswiderstand; E* ist identisch mit dem sogenannten Elasticitätscoëfficienten.

Der *Drillungscoëfficient* T für ein durch die Richtungscosinus α, β, γ seiner Längsaxe, $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ seiner grösseren, $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ seiner kleineren Querdimension nach seiner Orientirung gegebenes rechtwinkliges Prisma hat den Werth:

$$(6)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathrm{T} = {} & s_{44} + \big(2(s_{11}-s_{12})-s_{44}\big)\gamma_2^2 + 4(s_{11}+s_{33}-s_{14}-2s_{13})\gamma^2\gamma_1^2 \\ & + 4s_{14}[(\gamma\beta_1+\beta\gamma_1)(3\alpha\alpha_1-\beta\beta_1)-\beta_2\gamma_2]. \end{aligned} \right.$$

Mit diesem Coëfficienten ist der Drillungswinkel τ des Prismas aber allgemein nur dann proportional, wenn die kleinere Querdimension neben der grösseren vernachlässigt werden kann; im anderen Falle ist nur das massgebende Glied in dem dafür geltenden Ausdruck in ihn multiplicirt. Eine Vereinfachung tritt ein, wenn die Längsaxe des Prismas eine geradzählige krystallographische Symmetrieaxe und daher normal zu einer elastischen Symmetrieebene ist. Dann gilt:

$$(7)\quad \tau = \mathrm{T}\frac{3NL}{D^3B\left(1+\frac{D}{B}f\right)},$$

worin N das ausgeübte Moment um die Längsaxe bezeichnet und f eine Function der Orientirung des Prismas ist, für welche sich ein angenäherter Werth leicht erhalten lässt. Es gilt nämlich:

$$(8) \qquad f = -\frac{2}{\pi}\frac{\sqrt{s_{44}'s_{55}' - s_{45}'^2}}{s_{55}'}\left(1 + 0{,}510\,\frac{s_{45}'^2}{s_{44}'s_{55}' - s_{45}'^2}\right).$$

falls gesetzt wird:

$$(9) \qquad \begin{cases} s_{44}' = s_{44} + (2(s_{11} - s_{12}) - s_{44})\gamma_1^2 - 4s_{14}\gamma_1\beta_1, \\ s_{55}' = s_{44} + (2(s_{11} - s_{12}) - s_{44})\gamma_2^2 - 4s_{14}\gamma_2\beta_2, \\ s_{45}' = s_{44}(\gamma_1\gamma_2 + \beta_1\beta_2) + 2s_{14}(\gamma_1\beta_2 + \gamma_2\beta_1). \end{cases}$$

In dem Ausdruck (4) für E kommen vier Aggregate der sechs s_{hk} vor, man kann diese also durch die Beobachtung der Biegung von vier Gattungen von Stäbchen bestimmen. Deren Orientirungen werden passend so gewählt, dass für sie E ein Maximum oder Minimum wird; denn dann sind die unvermeidlichen kleinen Fehler in der Orientirung ohne Einfluss. Man findet nun leicht, dass die Werthe:

$$\alpha = \beta = 0, \quad \gamma = 1$$
$$\text{und} \quad \alpha = 1, \quad \beta = \gamma = 0$$

δE zu Null werden lassen; stets wird sich also die X- und die Z-Axe als Längsrichtung für je eine Gattung von Prismen empfehlen. Weitere Maximal- und Minimalrichtungen liegen in der YZ-Ebene; diese sind aber zahlenmässig erst angebbar, wenn die s_{hk} bestimmt sind. Nach den früheren Baumgarten'schen Beobachtungen war ein Minimum in ca. $+70^0$, ein Maximum in ca. -50^0 Neigung gegen die Hauptaxe zu erwarten, wenn die Winkel in der Richtung nach der $+Y$-Axe hin positiv gerechnet werden. Demgemäss hatte ich auch bei Dr. Steeg und Reuter Stäbchen unter den Winkeln $+70^0$, resp. -50^0 gegen die Hauptaxe in Arbeit gegeben. Indessen ist in der Werkstatt ein Versehen vorgekommen und die gelieferten Stäbchen entsprachen ungefähr den Winkeln -70^0 und $+50^0$.

Hiermit ist natürlich der gewünschte Zweck vereitelt und es musste die Orientirung der beiden Gattungen Stäbchen genau nachgemessen werden; indessen ist gerade bei Kalkspath der Schaden verhältnissmässig gering, da die deutlichen Spaltungsflächen jene Messungen leicht und ziemlich genau mit dem Reflexionsgoniometer auszuführen gestatten.

Im übrigen sind die Stäbchen von Dr. Steeg und Reuter ausserordentlich schön gearbeitet und hochpolirt. Vor

der Messung der Dimensionen wurden sie mehrere Tage in Benzol aufbewahrt und dann tüchtig mit Leinen abgerieben. um die fest anhängenden Reste der Kitt- und Polirmasse zu entfernen.

Durch Drillungsbeobachtungen sind nur zwei Aggregate der s_{hk} zu bestimmen, und hierzu also nur zwei Gattungen von Stäbchen nöthig. Ich habe sie beide mit ihrer Längsaxe in die X-Richtung, d. h. die Normale zur krystallographischen Symmetrieebene, gelegt und bei der einen die kleinere Querdimension, bei der andern die grössere in die Z-Hauptaxe fallen lassen.

Die Bezeichnung der verschiedenen Gattungen Stäbchen wollen wir folgendermassen wählen.

Ein Stäbchen, dessen Längsaxe in der Symmetrieebene des Krystalles (I. Hauptschnitt) liegt, soll die Ziffer I, eines, dessen Längsaxe in der dazu normalen Ebene (II. Hauptschnitt) liegt, die Ziffer II beigelegt erhalten, wenn gleichzeitig die grössere Querdimension (Breite B) normal zur Z-Axe steht, hingegen die Ziffern I′ und II″, wenn die kleinere Querdimension (Dicke D) normal zur Z-Axe steht; ausserdem soll eine hinzugefügte Zahl abgerundet die Anzahl Grade des Winkels zwischen Längsrichtung des Stäbchens und Z-Axe angeben.

Es entsprechen sich also folgende Bezeichnungen und Richtungscosinus:

I(0°) u. II(0°)	$\alpha = \beta = 0,\ \gamma = 1,\ \gamma_1 = \gamma_2 = 0,$
I(+ 70°)	$\alpha = 0,\ \beta = +\sin(70^0),\ \gamma = +\cos(70^0),\ \gamma_1 = 0,$
I(− 50°)	$\alpha = 0,\ \beta = -\sin(50^0),\ \gamma = +\cos(50^0),\ \gamma_1 = 0,$
II(90°)	$\alpha = 1,\ \beta = \gamma = 0,\ \gamma_1 = 0,\ \gamma_2 = 1,$
II′(90°)	$\alpha = 1,\ \beta = \gamma = 0,\ \gamma_2 = 0,\ \gamma_1 = 1.$

Bei den Dehnungscoëfficienten E genügt in den vorstehenden fünf Fällen zur Unterscheidung die Angabe des Neigungswinkels, falls man nur die Bezeichnung als auf den ersten Hauptschnitt bezogen denkt; denn E oder E hat für die Gattungen II (90°), II′ (90°) und I (90°) den gleichen Werth.

Wir erhalten sonach folgendes Tableau:

$$(10)\begin{cases} E_0 = s_{33},\ E_{90} = s_{11}, \\ E_{-70} = s_{11}\sin^4(70^0) + s_{33}\cos^4(70^0) + (s_{44} + 2s_{13})\sin^2(70^0)\cos^2(70^0) \\ \qquad + 2s_{14}\sin^3(70^0)\cos(70^0), \\ E_{+50} = s_{11}\sin^4(50^0) + s_{33}\cos^4(50^0) + (s_{44} + 2s_{13})\sin^2(50^0)\cos^2(50^0) \\ \qquad + 2s_{14}\sin^3(50^0)\cos(50^0); \end{cases}$$

hierin sind statt der abgerundeten Zahlen 50^0 und 70^0 die weiter unten angegebenen genauen Werthe einzusetzen.

Die Drillungscoëfficienten für die Gattungen II(90^0) und II′(90^0) wollen wir mit T_{90} und T_{90}' bezeichnen, analog die in Formel (7) auftretende Function f, resp. mit f_{90} und f_{90}'.

Für die Gattung II(90^0) gilt nach (6), (8) und (9):

$$s_{44}' = s_{44},\quad s_{55}' = 2(s_{11} - s_{12}),\quad s_{45}' = 2s_{14},$$

also:

(11) $$T_{90} = 2(s_{11} - s_{12})$$ und

$$f_{90} = -\frac{2}{\pi}\frac{\sqrt{2s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 4s_{14}^2}}{2(s_{11} - s_{12})}\left(1 + 0{,}510\frac{4s_{14}^2}{2s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 4s_{14}^2}\right);$$

für die Gattung II′(90^0) ist:

$$s_{44}' = 2(s_{11} - s_{12}),\quad s_{55}' = s_{44},\quad s_{45}' = 2s_{14},$$

also:

(12) $$T_{90}' = s_{44}$$ und

$$f_{90}' = -\frac{2}{\pi}\frac{\sqrt{2s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 4s_{14}^2}}{s_{44}}\left(1 + 0{,}510\frac{4s_{14}^2}{2s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 4s_{14}^2}\right).$$

Ausser diesen beiden Gattungen Stäbchen habe ich auch die Gattung I (0^0) gedrillt.

Da bei derselben die grössere Querdimension der X-Axe parallel liegt, wird für sie:

(13) $$T_0 = s_{44};$$

die Formel (7) für τ bleibt auch hier bestehen, aber f ist nicht mehr durch Rechnung bestimmbar. Bei Bergkrystall hatte die Combination gewisser Beobachtungen den Werth:

$$f_0 = -0{,}635$$

ergeben, der auffällig mit dem theoretisch bei unkrystallinischen Medien gefundenen $f = -0{,}636$ übereinstimmt. Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob bei Kalkspath die Benutzung dieses Werthes T_0 wirklich zur Uebereinstimmung mit T_{90}' bringt.

Sind die sechs Constanten s_{hk} gefunden, so berechnet sich aus ihnen ausser den allgemeinen Werthen von E und T

auch der Werth des Drillungscoëfficienten T^0 für einen Kreiscylinder, der nur von den Richtungscosinus α, β, γ seiner Längsaxe gegen die Coordinatenaxen abhängt und der deshalb für die Discussion der Resultate besonders bequem ist; man erhält:

$$(14)\quad \begin{aligned} T^0 &= s_{44} + 2(s_{11} - s_{12}) + (s_{44} - 2(s_{11} - s_{12}))\,\gamma^2 \\ &+ 4(s_{11} + s_{33} - s_{44} - 2s_{13})\,\gamma^2(1 - \gamma^2) - 8s_{14}\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2). \end{aligned}$$

Ein beliebig gestaltetes Stück eines rhomboëdrischen Krystalles wird bei allseitig gleichem Druck so deformirt, dass die ihm entsprechenden lineären Compressionscoëfficienten A_3 und A_1 parallel und normal der Hauptaxe die Werthe haben:

$$(15)\quad A_1 = s_{11} + s_{12} + s_{13}, \quad A_3 = 2s_{13} + s_{33};$$

hieraus folgt der cubische Compressionscoëfficient:

$$(16)\quad M = s_{33} + 2(s_{11} + s_{12}) + 4s_{13}.$$

Der Coëfficient B der Winkeländerung bei allseitig gleichem Druck ist:

$$(17)\quad B = s_{13} + s_{33} - s_{11} - s_{12}.$$

Aus den Grössen s_{hk} folgen unter Benutzung der thermischen linearen Ausdehnungscoëfficienten a_3 und a_1 parallel und normal zur Hauptaxe auch die Coëfficienten q_3 und q_1 der Wärmeabstossung in diesen Richtungen; es gilt nämlich:

$$(18)\quad q_3 = 2a_1c_{13} + a_3c_{33}, \quad q_1 = a_1(c_{11} + c_{12}) + a_3c_{13}.$$

Sind die s_{hk} aus den Beobachtungen berechnet, so bestimmen sich aus ihnen die Elasticitätsconstanten c_{hk} gemäss folgenden Formeln:

$$(19)\quad \begin{cases} c_{11}+c_{12} = \dfrac{s_{33}}{s_{33}(s_{11}+s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{11}-c_{12} = \dfrac{s_{44}}{s_{44}(s_{11}-s_{12}) - 2s_{14}^2}, \\ c_{13} = \dfrac{-s_{13}}{s_{33}(s_{11}+s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{14} = \dfrac{-s_{14}}{s_{44}(s_{11}-s_{12}) - 2s_{14}^2}, \\ c_{33} = \dfrac{s_{11}+s_{12}}{s_{33}(s_{11}+s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{44} = \dfrac{s_{11}-s_{12}}{s_{44}(s_{11}-s_{12}) - 2s_{14}^2}. \end{cases}$$

Diese Constanten c_{hk} wie auch ihre mit s_{hk} bezeichneten Aggregate heissen isothermische Elasticitätsconstanten, da sie elastische Deformationen messen, welche durch gegebene äussere Einwirkung bei constanter Temperatur hervorgebracht werden. Ihnen treten die adiabatischen γ_{hk} und σ_{hk} gegen-

über, welche die Aenderungen bei verhinderter Wärmebewegung bestimmen. Zwischen ihnen gelten die Beziehungen:

$$(20) \qquad \gamma_{hk} = c_{hk} + \frac{q_h q_k \Theta}{A \varepsilon c}, \quad \sigma_{hk} = s_{hk} - \frac{a_h a_k \Theta}{A \varepsilon c},$$

in denen Θ die absolute Temperatur, A das mechanische Wärmeäquivalent, ε die Dichte des Krystalls, c seine gewöhnliche specifische Wärme bezeichnet.

Endlich sei noch der Werth der Differenz der beiden specifischen Wärmen c_p und c_d bei constanten Spannungen und constanten Deformationen angegeben; es gilt:

$$(21) \qquad c_p - c_d = \frac{\Theta}{A \varepsilon}(2 q_1 a_1 + q_3 a_3).$$

Biegungen.

Die folgenden Tafeln enthalten nach der Angabe des Beobachters und neben der Bezeichnung jedes Stäbchens zunächst seine Dimensionen, die Längen in Millimetern, die Breiten und Dicken in Trommeltheilen des Sphärometers (= 1/992,6 mm). Da Breite und Dicke von Querschnitt zu Querschnitt wechselten, so sind ihre in Rechnung zu ziehenden Werthe je nach der Länge, in welcher das Stäbchen benutzt ist, verschieden; die Art ihrer Berechnung habe ich früher[1]) auseinandergesetzt.

Es folgen dann die bei den in Grammen angegebenen Belastungen P gemessenen Biegungen η in Scalentheilen der Beobachtungsapparate, welche bei den Baumgarten'schen Beobachtungen 0,001 340 mm, bei den meinen 0,0 002954 mm entsprachen; die angegebenen Zahlen sind bereits wegen der Eindrückung der Lagerschneide corrigirt, deren Betrag durch zwei Beobachtungen derselben Stäbchen in sehr kleinen Längen ermittelt ist.

Der Werth von η ist in einzelnen Fällen, wo die Beobachtung bei erheblich von 20° C. abweichender Temperatur stattfand, noch um einen durch directe Beobachtung ermittelten Betrag $\delta\eta$ zu corrigiren.

Aus den so erhaltenen reducirten Biegungen sind die

1) W. Voigt, l. c. p. 100.

Werthe von E[1]) berechnet, die am Ende jedes Systemes mitgetheilt sind. Die Vergleichung der so aus Baumgarten's und meinen Beobachtungen erhaltenen Zahlen gibt eine gute Uebereinstimmung. In der That ist ja auch bei beiden Berechnungen dasselbe System von Dimensionen B und D benutzt, Abweichungen können also nur durch Fehler in der Bestimmung von L und η bewirkt werden.

Hierbei ist aber zu bemerken, dass η ausser durch directe Ablesungsfehler auch durch ein etwas unrichtiges Auflegen des Stäbchens auf die Lager einen falschen Werth erhalten kann; da die Stäbchen nämlich alle etwas unregelmässige Form haben, z. B. auch an dem einen Ende dicker als an dem anderen sind, so wird, je nachdem das eine oder das andere Ende etwas weiter über das Lager hinausreicht, die Biegung grösser oder kleiner erscheinen. Bei ungünstigen Umständen kann schon eine kleine Abweichung von der zu den Schneiden symmetrischen Lage merkliche Differenzen verursachen.

Aus den für die einzelnen Stäbchen erhaltenen Resultaten für E sind die Gesammtmittel in der Weise berechnet, dass allen Stäbchen der gleiche Einfluss gegeben ist, z. B. also wo derselbe Beobachter ein Stäbchen in verschiedenen Längen benutzt hat, das Mittel aus den gefundenen Werthen das einfache Gewicht erhalten hat.

Biegungen.

Beobachter B.

I (0°) Nr. 1.	$L = 50{,}0$,	$B = 5595$,	$D = 813{,}9$,	$P = 100$,
		$\eta = 128{,}6$,		$E = \mathbf{5\,841\,000.}$
I (0°) Nr. 2.	$L = 50{,}0$,	$B = 5596$,	$D = 817{,}3$,	$P = 100$,
		$\eta = 126{,}7$,		$E = \mathbf{5\,848\,000.}$
I (0°) Nr. 3.	$L = 50{,}0$,	$B = 5611$,	$D = 820{,}1$,	$P = 100$,
		$\eta = 125{,}6$,		$E = \mathbf{5\,826\,000.}$
I (0°) Nr. 4.	$L = 50{,}0$,	$B = 5608$,	$D = 805{,}4$,	$P = 100$,
		$\eta = 127{,}6$,		$E = \mathbf{5\,836\,000.}$
I (0°) Nr. 5.	$L = 50{,}0$,	$B = 5609$,	$D = 818{,}2$,	$P = 100$,
		$\eta = 126{,}2$,		$E = \mathbf{5\,837\,000.}$

1) Ich habe diese Grössen und nicht die reciproken $E = 1/E$ angegeben, weil sie in Lehrbüchern überall bevorzugt sind; für die eigentlichen Berechnungen hat man freilich immer von den E auszugehen.

Beobachter V.

I (0°) Nr. 1. $L = 50{,}07$,[1] $B = 5595$, $D = 813{,}9$, $P = 60$,
$\eta = 350{,}6$, $E = \mathbf{5\,832\,000}$.

I (0°) Nr. 2. $L = 52{,}07$, $B = 5596$, $D = 817{,}3$, $P = 60$,
$\eta = 390{,}0$,
$L = 50{,}07$, $\eta = 342{,}7$, $E = \mathbf{5\,850\,000}$.

I (0°) Nr. 3. $L = 44{,}07$, $B = 5608$, $D = 821{,}8$, $P = 60$,
$\eta = 232{,}0$, $E = \mathbf{5\,817\,000}$.

I (0°) Nr. 5. $L = 50{,}07$, $B = 5609$, $D = 818{,}2$, $P = 60$,
$\eta = 343{,}3$, $E = \mathbf{5\,842\,000}$.

Gesammtmittel $E_0 = \mathbf{5\,837\,000}$, $\mathbf{E_0 = 17{,}13 \cdot 10^{-6}}$.
Wahrscheinlicher Fehler $\pm$ 2400, $\pm$ 0,007.

Beobachter B.

I (−70°) Nr. 1. $L = 50{,}0$, $B = 5589$, $D = 828{,}2$, $P = 100$,
$\eta = 124{,}1$, $E = \mathbf{5\,749\,000}$.

I (−70°) Nr. 2. $L = 50{,}0$, $B = 5597$, $D = 831{,}6$, $P = 100$,
$\eta = 122{,}2$, $E = \mathbf{5\,754\,000}$.

$L = 60{,}1$, $B = 5594$, $D = 831{,}6$, $P = 100$,
$\eta = 214{,}0$, $E = \mathbf{5\,719\,000}$.

I (−70°) Nr. 3. $L = 50{,}0$, $B = 5601$, $D = 836{,}4$, $P = 100$,
$\eta = 120{,}1$, $E = \mathbf{5\,752\,000}$.

$L = 60{,}1$, $B = 5598$, $D = 835{,}9$, $P = 100$,
$\eta = 210{,}0$, $E = \mathbf{5\,729\,000}$.

I (−70°) Nr. 4. $L = 50{,}0$, $B = 5592$, $D = 835{,}9$, $P = 100$,
$\eta = 120{,}3$, $E = \mathbf{5\,761\,000}$.

$L = 60{,}1$, $B = 5589$, $D = 835{,}5$, $P = 100$,
$\eta = 210{,}3$, $E = \mathbf{5\,735\,000}$.

I (−70°) Nr. 5. $L = 50{,}0$, $B = 5604$, $D = 833{,}5$, $P = 100$,
$\eta = 121{,}2$, $E = \mathbf{5\,757\,000}$.

Beobachter V.

I (−70°) Nr. 1. $L = 55{,}07$, $B = 5589$, $D = 828{,}2$, $P = 60$, $\vartheta = 16$,
$\eta = 448{,}7$, $\delta\eta = 1{,}0$, $E = \mathbf{5\,770\,000}$.

I (−70°) Nr. 2. $L = 60{,}07$, $B = 5594$, $D = 831{,}1$, $P = 60$, $\vartheta = 16$,
$\eta = 574{,}6$, $\delta\eta = 1{,}3$, $E = \mathbf{5\,778\,000}$.

I (−70°) Nr. 3. $L = 60{,}07$, $B = 5598$, $D = 835{,}9$, $P = 60$, $\vartheta = 16$,
$\eta = 563{,}8$, $\delta\eta = 1{,}3$, $E = \mathbf{5\,789\,000}$.

I (−70°) Nr. 4. $L = 58{,}07$, $B = 5589$, $D = 835{,}5$, $P = 60$, $\vartheta = 16$,
$\eta = 512{,}3$, $\delta\eta = 1{,}2$, $E = \mathbf{5\,769\,000}$.

1) 0,07 ist die Correction der direct abgelesenen Länge an meinem Biegungsapparate.

I (−70°) Nr. 5. $L = 55{,}07$, $B = 5604$, $D = 833{,}5$, $P = 60$, $\vartheta = 16$,
$\eta = 440{,}6$, $\delta\eta = 1{,}0$, $E = 5\,748\,000$.

Gesammtmittel $E_{-70} = 5\,756\,000$, $E_{-70} = 17{,}37 \cdot 10^{-8}$
Wahrscheinlicher Fehler ± 4600, $\pm 0{,}014$.

Beobachter B.

I (+50°) Nr. 1. $L = 50{,}0$, $B = 5614$, $D = 820{,}0$, $P = 100$,
$\eta = 65{,}68$, $E = 11\,130\,000$.

I (+50°) Nr. 2. $L = 50{,}0$, $B = 5613$, $D = 824{,}7$, $P = 100$,
$\eta = 64{,}62$, $E = 11\,130\,000$.

I (+50°) Nr. 3. $L = 50{,}0$, $B = 5612$, $D = 819{,}9$, $P = 100$,
$\eta = 65{,}56$, $E = 11\,170\,000$.

I (+50°) Nr. 4. $L = 50{,}0$, $B = 5612$, $D = 819{,}3$, $P = 100$,
$\eta = 65{,}46$, $E = 11\,200\,000$.

I (+50°) Nr. 5. $L = 50{,}0$, $B = 5598$, $D = 821{,}0$, $P = 100$,
$\eta = 65{,}20$, $E = 11\,220\,000$.

Beobachter V.

I (+50°) Nr. 1. $L = 48{,}07$, $B = 5614$, $D = 820{,}0$, $P = 80$,
$\eta = 211{,}0$, $E = 11\,180\,000$.

I (+50°) Nr. 2. $L = 48{,}07$, $B = 5613$, $D = 824{,}7$, $P = 80$,
$\eta = 208{,}4$, $E = 11\,130\,000$.

I (+50°) Nr. 3. $L = 48{,}07$, $B = 5612$, $D = 819{,}9$, $P = 80$,
$\eta = 211{,}5$, $E = 11\,160\,000$.

I (+50°) Nr. 4. $L = 48{,}07$, $B = 5612$, $D = 819{,}3$, $P = 80$,
$\eta = 211{,}3$, $E = 11\,180\,000$.

Gesammtmittel $E_{+50} = 11\,167\,000$, $E_{+50} = 8{,}955 \cdot 10^{-8}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 7000, $\pm 0{,}005$.

Beobachter B.

II (90°) Nr. 1. $L = 50{,}0$, $B = 5607$, $D = 836{,}2$, $P = 100$,
$\eta = 76{,}96$, $E = 8\,974\,000$.

$L = 60{,}1$, $B = 5604$, $D = 836{,}0$, $P = 100$,
$\eta = 134{,}14$, $E = 8\,954\,000$.

II (90°) Nr. 2. $L = 50{,}0$, $B = 5607$, $D = 838{,}5$, $P = 100$,
$\eta = 76{,}28$, $E = 8\,980\,000$.

$L = 60{,}1$, $B = 5605$, $D = 838{,}3$, $P = 100$,
$\eta = 133{,}6$, $E = 8\,917\,000$.

II (90°) Nr. 3. $L = 50{,}0$, $B = 5601$, $D = 848{,}8$, $P = 100$,
$\eta = 73{,}12$, $E = 9\,041\,000$.

$L = 80{,}0$, $B = 5593$, $D = 848{,}1$, $P = 100$,
$\eta = 303{,}2$, $E = 8\,965\,000$.

II (90°)	Nr. 4.	$L = 50{,}0$,	$B = 5610$,	$D = 855{,}9$,	$P = 100$,
			$\eta = 71{,}44$,		$E = 9\,010\,000$.
		$L = 80{,}0$,	$B = 5601$,	$D = 855{,}3$,	$P = 100$,
			$\eta = 294{,}4$,		$E = 8\,987\,000$.
II (90°)	Nr. 5.	$L = 50{,}0$,	$B = 5608$,	$D = 852{,}2$,	$P = 100$,
			$\eta = 72{,}88$,		$E = 9\,051\,000$.
		$L = 80{,}0$,	$B = 5599$,	$D = 851{,}3$,	$P = 100$,
			$\eta = 293{,}2$,		$E = 9\,005\,000$.

Beobachter V.

II (90°)	Nr. 1.	$L = 58{,}07$,	$B = 5604$,	$D = 836{,}0$,	$P = 30$,
			$\eta = 165{,}1$,		$E = 8\,930\,000$.
II (90°)	Nr. 2.	$L = 64{,}07$,	$B = 5605$,	$D = 838{,}3$,	$P = 30$,
			$\eta = 220{,}5$,		$E = 8\,918\,000$.
II (90°)	Nr. 3.	$L = 84{,}07$,	$B = 5593$,	$D = 848{,}1$,	$P = 30$,
			$\eta = 476{,}8$,		$E = 9\,024\,000$.
II (90°)	Nr. 4.	$L = 88{,}07$,	$B = 5601$,	$D = 855{,}3$,	$P = 30$,
			$\eta = 531{,}5$,		$E = 9\,036\,000$.
II (90°)	Nr. 5.	$L = 88{,}07$,	$B = 5599$,	$D = 851{,}3$,	$P = 30$,
			$\eta = 540{,}1$,		$E = 9\,026\,000$.

Beobachter B.

II′ (90°)	Nr. 1.	$L = 50{,}0$,	$B = 5612$,	$D = 845{,}6$,	$P = 100$,
			$\eta = 74{,}2$,		$E = 8\,993\,000$.
		$L = 65{,}0$,	$B = 5609$,	$D = 845{,}4$,	$P = 100$,
			$\eta = 163{,}3$,		$E = 8\,987\,000$.
II′ (90°)	Nr. 2.	$L = 50{,}0$,	$B = 5604$,	$D = 861{,}8$,	$P = 100$,
			$\eta = 70{,}2$,		$E = 8\,993\,000$.
		$L = 65{,}0$,	$B = 5600$,	$D = 861{,}6$,	$P = 100$,
			$\eta = 154{,}6$,		$E = 8\,987\,000$.
II′ (90°)	Nr. 3.	$L = 50{,}0$,	$B = 5613$,	$D = 851{,}4$,	$P = 100$,
			$\eta = 73{,}44$,		$E = 8\,900\,000$.
		$L = 80{,}0$,	$B = 5605$,	$D = 851{,}0$,	$P = 100$,
			$\eta = 301{,}5$,		$E = 8\,904\,000$.
II′ (90°)	Nr. 4.	$L = 50{,}0$,	$B = 5602$,	$D = 857{,}7$,	$P = 100$,
			$\eta = 71{,}28$,		$E = 8\,987\,000$.
		$L = 80{,}0$,	$B = 5595$,	$D = 857{,}5$,	$P = 100$,
			$\eta = 293{,}3$,		$E = 8\,960\,000$.

Beobachter V.

II′ (90°)	Nr. 1.	$L = 68{,}07$,	$B = 5609$,	$D = 845{,}4$,	$P = 30$,
			$\eta = 256{,}5$,		$E = 8\,937\,000$.
II′ (90°)	Nr. 2.	$L = 66{,}07$,	$B = 5600$,	$D = 861{,}6$,	$P = 30$,
			$\eta = 221{,}8$,		$E = 8\,948\,000$.

II′(90°) Nr. 3. $L = 82{,}07$, $B = 5605$, $D = 851{,}0$, $P = 25$,
$\eta = 368{,}2$, $E = 8\,930\,000$.

II′(90°) Nr. 4. $L = 82{,}07$, $B = 5595$, $D = 857{,}5$, $P = 25$,
$\eta = 358{,}0$, $E = 8\,986\,000$.

Gesammtmittel $E_{90} = 8\,977\,000$, $E_{90} = 11{,}14 \cdot 10^{-8}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 6500, $\pm 0{,}008$.

Um die vorstehenden Resultate zur Berechnung der Coëfficienten in dem Ausdruck für E zu benutzen, waren zunächst die genauen Orientirungen der Stäbchen I($-70°$) und I($+50°$) zu bestimmen. Die Abweichungen ihrer Längsrichtungen aus dem ersten Hauptschnitt sind ohne Einfluss auf die Berechnung, es genügte also, mit dem Reflexionsgoniometer die Winkel zu bestimmen, welche ihre Breitseiten mit der Spaltungsfläche normal zu dem betreffenden Hauptschnitte einschlossen. Diese Winkel fanden sich bei den genannten beiden Gattungen resp. gleich $24°\,0'$ und $83°\,59'$. Da nun die Spaltungsflächen den Winkel $45°\,23{,}5'$ mit der Hauptaxe einschliessen, so finden sich die gesuchten Winkel zwischen der Hauptaxe und den Längsrichtungen dieser beiden Stäbchengattungen resp.

gleich $-69°\,23'$ und $+50°\,38'$.

Aus den erhaltenen vier Werthen für E:

$$E_0 = (17{,}13 \pm 0{,}007)\,10^{-8}, \quad E_{+50} = (8{,}955 \pm 0{,}005)\,10^{-8},$$
$$E_{-70} = (17{,}37 \pm 0{,}014)\,10^{-8}, \quad E_{90} = (11{,}14 \pm 0{,}008)\,10^{-8}.$$

berechnen sich nunmehr nach (10) zunächst folgende vier Aggregate der s_{hk}:

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} s_{11} &= (11{,}14 \pm 0{,}008)\,10^{-8}, \\ s_{33} &= (17{,}13 \pm 0{,}007)\,10^{-8}, \\ s_{44} + 2s_{13} &= (31{,}05 \pm 0{,}030)\,10^{-8}, \\ s_{14} &= (8{,}983 \pm 0{,}017)\,10^{-8}. \end{aligned} \right.$$

Der allgemeine Werth für E nimmt dadurch folgende Gestalt an:

$$(23) \quad E = 11{,}14\beta^4 + 17{,}13\gamma^4 + 31{,}05\beta^2\gamma^2 + 17{,}97\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2).$$

In dem ersten Hauptschnitt, für welchen $\alpha = 0$ ist, finden Maxima und Minima statt in den vier Richtungen, welche folgenden Winkeln gegen die Hauptaxe entsprechen:

$$\varphi_{\mathrm{I}} = -50°\,52', \quad \varphi_{\mathrm{II}} = -7°\,7', \quad \varphi_{\mathrm{III}} = 0°, \quad \varphi_{\mathrm{IV}} = +66°\,46'.$$

Mit diesen Werthen stimmen befriedigend die aus Baumgartens früheren Beobachtungen folgenden:

$\varphi_I' = -49^0\,30'$, $\varphi_{II}' = -2^0\,35'$, $\varphi_{III}' = 0^0$, $\varphi_{IV}' = +68^0\,16'$;

die Factoren in der Gleichung für E, nämlich 15,06, 23,65, 45,70, 24,10, weichen stark in dem Sinne ab, der daraus folgt, dass bei jenen Beobachtungen nicht polirte, sondern matt geschliffene Stäbchen benutzt sind. Ihr Verhältniss zu den richtigen Werthen ist ziemlich constant, nämlich 1,35, 1,38, 1,47, 1,34, was die Uebereinstimmung in der Lage der Maxima und Minima zur Folge hat und darauf hinweist, dass die verschiedenen Stäbchen infolge des Schliffes nahe gleiche oberflächliche Poren besessen haben.

Die Maximal- und Minimalwerthe von E haben folgende Grössen:

$$E_I = 19{,}49\,.\,10^{-8}, \quad E_{II} = 17{,}12\,.\,10^{-8}, \quad E_{III} = 17{,}13\,.\,10^{-8},$$
$$E_{IV} = 6{,}94\,.\,10^{-8}.$$

Das Minimum E_{II} und das Maximum E_{III} sind so nahe gleich, dass ihre gegenseitige Lage nur ungenau bestimmbar ist. Man möchte zunächst vermuthen, dass sie in Wirklichkeit zusammenfallen. Dann müsste nach der Formel für E:

$$2s_{33} = s_{44} + 2s_{13}$$

sein; da diese Grössen aber um ein Zehntel ihres Werthes verschieden gefunden sind, so ist diese Möglichkeit auszuschliessen.

Für den zweiten Hauptschnitt ($\beta = 0$) kommt in Formel (23) nur das letzte Glied in Wegfall, wodurch E eine gerade Function der Winkel gegen die X- und Z-Axe wird. Maxima und Minima finden nur in diesen Axenrichtungen statt; sie sind die direct beobachteten Werthe.

$$E_0 = 17{,}13\,.\,10^{-8}, \quad E_{90} = 11{,}14\,.\,10^{-8}.$$

Fig. 1 stellt die Curven dar, welche man erhält, wenn man im I. und II. Hauptschnitt die Grösse von E, durch eine Länge repräsentirt, auf der zugehörigen Richtung aufträgt.

Drillungen.

Die Drillungsbeobachtungen sind mit dem auch früher von mir benutzten Spiegelapparat angestellt; der Abstand A zwischen Spiegel und Scala betrug 5173 mm, die Milli-

meter der letzteren waren um 0,00374 zu gross. Die in den folgenden Tafeln angegebenen σ sind die an der Scala beobachteten, bereits von der Tangente auf den Bogen reducirten Längen für die Belastungen $G + P$, wobei G das

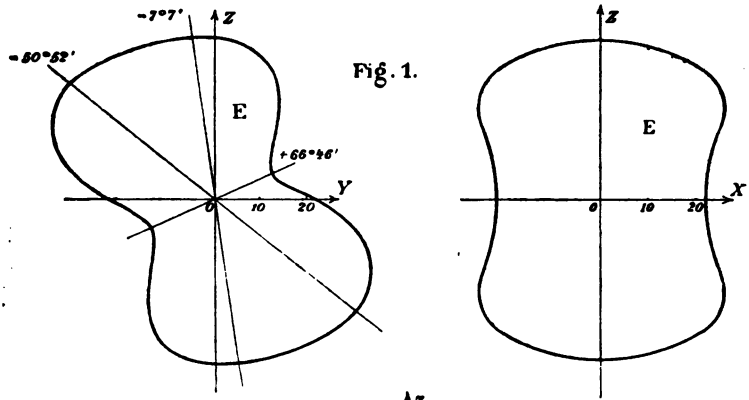


Fig. 1.

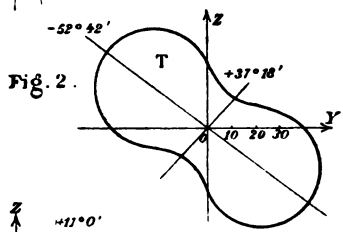


Fig. 2.

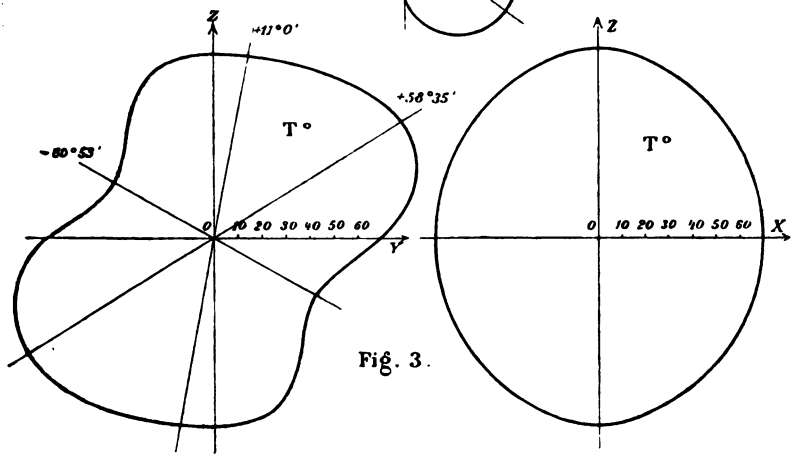


Fig. 3.

Gewicht der Wagschale bezeichnet, das bei der Elimination der Axenreibung aus der Rechnung herausfällt. lR und rR deuten an, dass die Beobachtungen an der linken oder

rechten Rolle des Apparates angestellt sind; das Mittel von deren Radien R betrug 36,80 mm; ϱ gibt die Grösse der Axenreibung in Theilen der Scala an.

Aus sämmtlichen Beobachtungen ist die dem Moment RP entsprechende Drehung σ_P berechnet und unter jede Beobachtungsreihe gesetzt; σ_P/A ist die doppelte Drehung $2\tau_P$ in Theilen des Radius, welche RP entspricht.

Aus diesem Werthe τ und den angegebenen Dimensionen sind nach den Formeln (7), (11) und (12) unter Benutzung des oben erhaltenen Werthes $s_{14} = 8{,}98 \cdot 10^{-8}$ durch successive Annäherung die Drillungswiderstände T_{90} und T'_{90} berechnet und aus ihnen die Gesammtmittel in gewöhnlicher Weise gebildet.

II (90°) Nr. 1.	$L = 44{,}41$,	$B = 5607$,	$D = 835{,}7$,	$P = 20$,
		$\sigma = 99{,}85$,		$T = \mathbf{3\,385\,000}$.
II (90°) Nr. 2.	$L = 51{,}27$,	$B = 5607$,	$D = 837{,}7$,	$P = 20$,
		$\sigma = 114{,}4$,		$T = \mathbf{3\,396\,000}$.
II (90°) Nr. 3.	$L = 64{,}22$,	$B = 5599$,	$D = 849{,}9$,	$P = 20$,
		$\sigma = 139{,}3$,		$T = \mathbf{3\,384\,000}$.
Wiederholt bei anderer Einstellung				
		$\sigma = 139{,}2$,		$T = \mathbf{3\,386\,000}$.
	Gesammtmittel	$T_{90} = \mathbf{3\,388\,000}$,		$\mathbf{T = 29{,}515 \cdot 10^{-8}}$
	Wahrscheinlicher Fehler	± 2500		$\pm 0{,}022$.
II′ (90°) Nr. 1.	$L = 52{,}42$,	$B = 5603$,	$D = 845{,}1$,	$P = 20$,
		$\sigma = 147{,}5$,		$T = \mathbf{2\,528\,000}$.
II′ (90°) Nr. 2.	$L = 52{,}17$,	$B = 5603$,	$D = 861{,}1$,	$P = 20$,
		$\sigma = 139{,}9$,		$T = \mathbf{2\,523\,000}$.
II′ (90°) Nr. 3.	$L = 65{,}74$,	$B = 5609$,	$D = 848{,}4$,	$P = 20$,
		$\sigma = 183{,}8$,		$T = \mathbf{2\,522\,000}$.
II′ (90°) Nr. 4	$L = 65{,}01$,	$B = 5599$,	$D = 857{,}1$,	$P = 20$,
		$\sigma = 176{,}8$,		$T = \mathbf{2\,524\,000}$.
	Gesammtmittel	$T_{90}' = \mathbf{2\,524\,000}$,		$\mathbf{T_{90}' = 39{,}62 \cdot 10^{-8}}$.
	Wahrscheinlicher Fehler	± 900,		$\pm 0{,}014$.

Die Berechnung der T_{90} und T'_{90} ist im Vorstehenden so ausgeführt, als wäre die Orientirung der Stäbchen absolut genau; wir wollen nun nachträglich an den Resultaten die kleinen Correctionen anbringen, welche infolge der Fehler der Orientirung nöthig sind. Dies geht an, weil dieselben auf den Werth der bei der Berechnung benutzten Functionen f keinen merklichen Einfluss üben.

Die Abweichung der Längsrichtung der benutzten Stäbchen von der Normalen zur krystallographischen Symmetrieebene, d. h. der X-Axe, übt keinen merklichen Einfluss, da diese eine Maximalrichtung für den Drillungscoëfficienten darstellt. Dagegen ist die Abweichung der Breiten- und Dickenrichtung von der Y- und Z-Axe von Wichtigkeit.

Um diese Abweichungen zu bestimmen, wurden von zwei Stäbchen Stücken abgeschnitten und an diesen je eine Spaltungsfläche angebrochen; deren Winkel gegen die Breitseiten liessen sich mit dem Reflexionsgoniometer leicht bestimmen.

Aus den für die Gattung II (90°) und II′ (90°) erhaltenen Werthen 44° 45′ und 45° 32,5′ fand sich unter Benutzung des Werthes 45° 23,5′ für den Winkel der Hauptaxe mit der Spaltungsfläche für die Gattung:

$$\text{II } (90^0) \quad <(B, Y) = <(D, Z) = -8{,}5'$$
$$\text{II}' (90^0) \quad <(D, Y) = <(B, Z) = -9{,}0';$$

beide Winkel ergaben sich also merklich gleich, entsprechend dem Umstande, dass die Stäbchen aus derselben Platte, welche der XZ-Ebene nahe parallel gewesen war, hergestellt sind.

Nehmen wir abgerundet 9′ als die Grösse der Abweichung an und berücksichtigen, dass nach Formel (9):

T_{90} um $4 s_{14} \sin(9') \cos(9')$ zu vergrössern,
T_{90}' um ebensoviel zu verkleinern

ist, um die Werthe $2(s_{11} - s_{12})$, resp. s_{44} zu liefern, so findet man:

$$2(s_{11} - s_{12}) = (29{,}61 \pm 0{,}022)\, 10^{-8},$$
$$s_{44} = (39{,}52_5 \pm 0{,}014)\, 10^{-8}$$

als definitive Werthe.

Wie ich schon in der Einleitung angegeben, will ich nun auch die Resultate der Drillung der Stäbchen I (0°) mittheilen und sie unter der Annahme berechnen, dass für sie f denselben Werth $-0{,}630$ hat, der nach der Theorie für unkrystallinische Medien gilt, was die plausible Hypothese enthält, dass hinsichtlich der resultirenden Drehung für ein Stäbchen parallel der Hauptaxe die Lage der Querdimensionen ohne Einfluss ist.

I (0°) Nr. 1. $L = 35{,}04$, $B = 5598$, $D = 814{,}2$, $\vartheta = 23$, $P = 20$.
$\sigma = 113{,}0$. ($T = 2\,500\,000$).

Diese Beobachtung schliesse ich wegen der höheren Temperatur, auf welche sie sich bezieht, von der Berechnung aus:

I (0°) Nr. 2. $L = 39{,}16$, $B = 5599$, $D = 817{,}5$, $P = 20$,
$\sigma = 123{,}2$, $T = 2\,532\,000$.

I (0°) Nr. 3 zerbrach beim Torquiren.

I (0°) Nr. 4. $L = 39{,}15$, $B = 5611$, $D = 815{,}7$, $P = 20$,
$\sigma = 124{,}2$, $T = 2\,522\,000$.

I (0°) Nr. 5. $L = 38{,}31$, $B = 5612$, $D = 818{,}7$, $P = 20$,
$\sigma = 119{,}7$. $T = 2\,532\,000$.

Gesammtmittel $T_0 = 2\,528\,000$, $T_0 = 39{,}56 \cdot 10^{-8}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 2200, $\pm 0{,}34$.

Auch dies Resultat ist wegen des Fehlers in der Orientirung zu corrigiren, denn für den Drillungscoëfficienten eines rechteckigen Prismas ist die Z-Hauptaxe keine Maximal- oder Minimalrichtung.

Die Beobachtung am Reflexionsgoniometer ergab, dass die Längsaxe um 4′ nach der Seite der $+Y$- zu von der $+Z$-Axe abwich. Nach Formel (6) ist daher $4 s_{14} \sin(4') \cos(4')$ von T_0 in Abzug zu bringen, um s_{44} zu erhalten. Man findet so: $s_{44} = (39{,}51_5 \pm 0{,}034)\, 10^{-8}$.

Die Uebereinstimmung dieses Resultates mit dem durch die Beobachtung von Gattung II′ (90°) erhaltenen ist ganz überraschend; die benutzte Hypothese ist also vollständig bestätigt und der wahrscheinliche Werth des Fehlers von s_{44} wird durch Combination beider Resultate noch erheblich herabgedrückt.

Wir schreiben das Endresultat:

$$(24) \qquad \begin{aligned} 2(s_{11} - s_{12}) &= (29{,}61 \pm 0{,}022) \cdot 10^{-8}, \\ s_{44} &= (39{,}52 \pm 0{,}002), 10^{-8}. \end{aligned}$$

Der allgemeine Werth des Drillungscoëfficienten für ein rechteckiges Prisma, dessen Längsaxe in die X-Axe fällt und dessen Queraxen beliebig liegen, wird hiernach:

$$(25) \qquad T = (39{,}52 - 9{,}91 \cdot \gamma_2^2 - 35{,}93 \cdot \gamma_2 \beta_2)\, 10^{-8}.$$

Er besitzt ein Maximum $T_{max} = 53{,}2 \cdot 10^{-8}$, wenn die kleinere Querdimension D zwischen der $+Y$- und $-Z$-Axe liegt und mit der Y-Axe den Winkel 37° 17,5′ einschliesst, ein Minimum $T_{min} = 15{,}93 \cdot 10^{-8}$, wenn dieselbe zwischen der $+Y$- und $+Z$-Axe liegt und unter 37° 17,5′ gegen letztere geneigt

ist. Der Einfluss der Lage der Querdimensionen ist also ganz enorm; Fig. 2 (p. 426) stellt T als Function der Richtung von D dar.

Der Drillungscoëfficient T^0 eines Kreiscylinders besitzt nach (14) den Werth:

$$(26)\quad T^0 = (69{,}13 - 1{,}21\gamma^2 + 11{,}12\gamma^4 - 71{,}86\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2))\,10^{-8}.$$

In dem ersten Hauptschnitt, für welchen $\alpha = 0$ ist, finden Maxima und Minima statt in den vier Richtungen, die folgenden Winkeln gegen die Z-Hauptaxe entsprechen:

$$\varphi_I = -60^0 53',\quad \varphi_{II} = 0,\quad \varphi_{III} = +11^0 0',\quad \varphi_{IV} = +58^0 35';$$

sie haben die Werthe:

$$T_I{}^0 = 46{,}15\,.\,10^{-8},\quad T_{II}{}^0 = 79{,}04\,.\,10^{-8},\quad T_{III}{}^0 = 78{,}77\,.\,10^{-8},$$
$$T_{IV}{}^0 = 92{,}90\,.\,10^{-8}.$$

Für den zweiten Hauptschnitt ist $\beta = 0$ und man erhält nur ein Maximum und ein Minimum entsprechend:

$$\varphi_{I'} = 0,\quad \varphi_{II'} = 90$$

mit den Werthen:

$$T_0{}^0 = 79{,}04\,.\,10^{-8},\quad T_{90}{}^0 = 69{,}13.$$

Fig. 3 (p. 426) stellt den Verlauf von T^0 für beide Hauptschnitte anschaulich dar.

Resultate.

Wir bilden nunmehr die Werthe aller der einzelnen s_{hk}, welche aus (22) und (24) folgen. Es findet sich:

$$(27)\quad \begin{cases} s_{11} = (11{,}14 \pm 0{,}008)\,10^{-8},\quad s_{12} = -(3{,}67 \pm 0{,}013)\,10^{-8}, \\ s_{33} = (17{,}13 \pm 0{,}007)\,10^{-8},\quad s_{13} = -(4{,}24 \pm 0{,}015)\,10^{-8}, \\ s_{44} = (39{,}52 \pm 0{,}002)\,10^{-8},\quad s_{14} = +(8{,}98 \pm 0{,}017)\,10^{-8}. \end{cases}$$

Hieraus folgen zunächst die Coëfficienten der lineären Dilatation bei allseitigem Druck:

$$(28)\qquad A_1 = A_2 = 3{,}23\,.\,10^{-8},\quad A_3 = 8{,}65\,.\,10^{-8};$$

Kalkspath verkürzt sich also parallel der Hauptaxe bei allseitig gleichem Druck sehr viel stärker als normal dazu. Der cubische Compressionscoëfficient findet sich:

$$(28')\qquad M = 15{,}11\,.\,10^{-8}.$$

Diese Werthe sind erheblich kleiner als für Bergkrystall.

Der Coëfficient der Winkeländerung bei allseitigem Druck ist:

(28″) $$B = 5{,}42 \cdot 10^{-8},$$

nahe doppelt so gross und dabei von entgegengesetztem Vorzeichen als für Bergkrystall.

Die Elasticitätsconstanten c_{hk} erhalten folgende Werthe:

(29) $$\left\{\begin{array}{ll} c_{11} = 13{,}97 \cdot 10^6, & c_{12} = +\,4{,}65 \cdot 10^6, \\ c_{33} = \;8{,}12 \cdot 10^6, & c_{13} = +\,4{,}60 \cdot 10^6, \\ c_{44} = \;3{,}49 \cdot 10^6, & c_{14} = -\,2{,}12 \cdot 10^6; \end{array}\right.$$

sie beziehen sich, wie auch die s_{hk}, auf das ganz bestimmt fixirte Coordinatensystem und eine Temperatur von circa 20° C.

Aus den c_{hk} folgen in Verbindung mit den von Fizeau gefundenen Werthen der thermischen linearen Ausdehnungscoëfficienten:

$$a_1 = a_2 = -\;\;5{,}40 \cdot 10^{-6},$$
$$a_3 = +\,26{,}21 \cdot 10^{-6}$$

die Grössen der thermischen Drucke nach (18) zu:

(30) $$q_1 = q_2 = +\;\;20{,}1,$$
$$q_3 = +\,163{,}1.$$

Die Unterschiede der isothermischen und adiabatischen Elasticitätsconstanten bestimmen sich bei Einführung des Werthes der absoluten Temperatur $\Theta = 293$, des mechanischen Wärmeäquivalentes 426 000, der Dichte des Kalkspathes $2{,}715 \cdot 10^{-3}$; seiner gewöhnlichen specifischen Wärme 0,207 nach (20) folgendermassen:

(31) $$\left\{\begin{array}{l} \gamma_{11} - c_{11} = \gamma_{12} - c_{12} = +\,0{,}0_3 5 \cdot 10^6, \\ \gamma_{13} - c_{13} = +\,0{,}0040 \cdot 10^6, \quad \gamma_{33} - c_{33} = +\,0{,}0326 \cdot 10^6, \\ \gamma_{44} - c_{44} = \gamma_{14} - c_{14} = 0; \end{array}\right.$$

die analogen Werthe für die s_{hk} werden:

(32) $$\left\{\begin{array}{l} s_{11} - \sigma_{11} = s_{12} - \sigma_{12} = +\,0{,}0036 \cdot 10^{-8}, \\ s_{13} - \sigma_{13} = -\,0{,}0173 \cdot 10^{-8}, \quad s_{33} - \sigma_{33} = +\,0{,}084 \cdot 10^{-8}, \\ s_{44} - \sigma_{44} = s_{14} - \sigma_{14} = 0. \end{array}\right.$$

Endlich findet sich die Differenz der specifischen Wärmen bei constanter Spannung und bei constanter Deformation nach (21):

$$c_p - c_d = 0{,}00103,$$

und hieraus ihr Verhältniss:

$$\varkappa = c_p / c_d = 1{,}005.$$

XI. *Einige Bemerkungen über die Gleitflächen des Kalkspaths; von W. Voigt.*

(Aus den Nachr. v. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1889. Nr. 19; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Der Kalkspath gestattet bekanntlich durch Ausübung geeigneter Druckkräfte die Erzeugung von Zwillingsbildungen, bei denen ein mehr oder minder grosser Theil des Krystalls, begrenzt durch eine zu einer Symmetrieebene senkrechte Ebene, die sogenannte Gleitfläche, sich in die Zwillingsstellung gegen diese begibt. Dabei erleiden die deformirten Theile Verschiebungen, welche ihren Abständen von der Gleitfläche proportional und sämmtlich der Schnittlinie der Gleitfläche mit der Symmetrieebene parallel sind, eine „einfache Schiebung" nach der Bezeichnung von W. Thomson.

Legt man in die Gleitfläche ein ΞH-System, dessen Ξ-Axe mit der X-Axe des in der vorigen Untersuchung benutzten Hauptaxensystems zusammenfällt, und bezeichnet die Verschiebung parallel der H-Axe mit ω, so ist:

$$\omega = k\zeta \tag{1}$$

eine solche Verschiebung, wie sie bei der Bildung von Zwillingen durch Gleiten stattfindet.

Die Deformationsgrössen:

$$\xi_\xi,\ \eta_\eta,\ \zeta_\zeta,\ \eta_\zeta,\ \zeta_\xi,\ \xi_\eta$$

in Bezug auf das System, welches aus ΞH durch Zufügung einer normalen Z-Axe hervorgeht, verschwinden dabei alle mit Ausnahme von η_ζ, für welches gilt:

$$\eta_\zeta = k.$$

Bezeichnen wir die abgeleiteten Elasticitätsconstanten für dieses System mit γ_{hk}, so werden die Druckkräfte, welche zur Hervorbringung der obigen Deformation erforderlich sind:

$$\begin{aligned} -\Xi_\xi &= k\gamma_{14}, & -\mathrm{H}_\eta &= k\gamma_{24}, & \mathrm{Z}_\zeta &= k\gamma_{34}, \\ -\mathrm{H}_\zeta &= k\gamma_{44}, & -\mathrm{Z}_\xi &= k\gamma_{54}, & \Xi_\eta &= k\gamma_{64}, \end{aligned} \tag{2}$$

Diese Druckkräfte wollen wir untersuchen; wir lassen dabei die Art des Krystalles und die Neigung der ΞH- gegen

die XY-Ebene vorerst noch willkürlich und setzen nur voraus, dass die Ξ- noch mit der X-Axe zusammenfällt.

Es handelt sich dann zunächst um die Berechnung der abgeleiteten Constanten γ_{hk} aus den Hauptelasticitätsconstanten c_{hk}, wofür ich an anderer Stelle[1]) die allgemeinen Formeln gegeben habe; in unserem Falle vereinfacht sich die Rechnung erheblich.

Bezeichnen wir den Winkel zwischen der H- und Y-Axe, positiv von der Y- nach der Z-Axe hingerechnet, mit φ und kürzen ab:

$$\cos\varphi = c, \qquad \sin\varphi = s,$$

so findet sich leicht:

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned}
\gamma_{14} &= -c_{12}cs + c_{13}cs + c_{14}(c^2-s^2),\\
\gamma_{24} &= -c_{22}c^3s + c_{33}cs^3 + c_{44}2cs(c^2-s^2)\\
&\quad + c_{23}cs(c^2-s^2) + c_{24}c^2(c^2-3s^2) + c_{34}s^2(3c^2-s^2),\\
\gamma_{34} &= -c_{22}cs^3 + c_{33}c^3s - c_{44}2cs(c^2-s^2)\\
&\quad - c_{23}cs(c^2-s^2) + c_{24}s^2(3c^2-s^2) + c_{34}c^2(c^2-3s^2),\\
\gamma_{44} &= +c_{22}c^2s^2 + c_{33}c^2s^2 + c_{44}(c^2-s^2)^2\\
&\quad - c_{23}2c^2s^2 - (c_{24}-c_{34})^2cs(c^2-s^2),\\
\gamma_{54} &= -c_{25}c^2s + c_{35}c^2s + c_{45}c(c^2-s^2)\\
&\quad + c_{26}cs^2 - c_{36}cs^2 - c_{46}s(c^2-s^2),\\
\gamma_{64} &= -c_{25}cs^2 + c_{35}cs^2 + c_{45}s(c^2-s^2)\\
&\quad - c_{26}c^2s + c_{36}c^2s + c_{46}c(c^2-s^2).
\end{aligned}\right.$$

Diese Werthe in (2) eingesetzt, ergeben dasjenige System von Druckkräften, welches in einem beliebigen Krystall eine einfache Schiebung parallel der YZ-Ebene hervorzubringen vermag.

Gehen wir nun zu einer Schiebung parallel der Symmetrieebene in einem Krystall des rhomboëdrischen Systems über, so wird noch einfacher wegen:

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned}
&c_{11} = c_{22}, \quad c_{13} = c_{23}, \quad c_{24} = -c_{14},\\
&c_{25} = c_{35} = c_{45} = c_{26} = c_{36} = c_{46} = 0:\\
&\gamma_{14} = -(c_{12}-c_{13})cs + c_{14}(c^2-s^2),\\
&\gamma_{24} = -c_{11}c^3s + c_{33}cs^3 + c_{44}2cs(c^2-s^2)\\
&\quad + c_{13}cs(c^2-s^2) - c_{14}c^2(c^2-3s^2),\\
&\gamma_{34} = -c_{11}cs^3 + c_{33}c^3s + c_{44}2cs(c^2-s^2)\\
&\quad - c_{13}cs(c^2-s^2) - c_{14}s^2(3c^2-s^2).
\end{aligned}\right.$$

1) W. Voigt, Gött. Nachr. **34.** p. 50. 1887.

$$(4)\quad \begin{cases} \gamma_{44} = +(c_{11}+c_{33})\,c^2s^2 + c_{44}(c^2-s^2)^2 \\ \qquad\quad -c_{13}\,2c^2s^2 + c_{14}\,2cs\,(c^2-s^2), \\ \gamma_{54} = \gamma_{64} = 0. \end{cases}$$

Unter diesen Coëfficienten verdient γ_{44} besonderes Interesse, denn gemäss der Formel:

$$-H_\zeta = \eta_\zeta \gamma_{44}$$

misst es den Widerstand, welchen eine gegen die ΞH-Ebene wirkende und parallel der H-Axe schiebende Kraft innerhalb des Krystalles findet.

Wir stellen uns die Frage:

Wenn wir der ΞH-Ebene durch Drehung um die Ξ-Symmetrieaxe alle möglichen Lagen ertheilen, für welche Lagen nimmt der Widerstand γ_{44} seine grössten und kleinsten Werthe an?

Bezeichnet man den bezüglichen Werth von φ mit Φ, so erhält man die Gleichung:

$$(5)\quad \operatorname{tg} 4\Phi = \frac{-4c_{14}}{c_{11}+c_{33}-2c_{13}-4c_{44}}.$$

Benutzt man die in der vorstehenden Arbeit erhaltenen Zahlenwerthe für Kalkspath, so folgt aus ihr:

$$\Phi = 24^0\,18',\quad 69^0\,18',\quad 114^0\,18',\quad 159^0\,18',$$

und zwar gibt der erste und dritte Winkel Lagen kleinsten; der zweite und vierte grössten Verschiebungswiderstandes.

Es ist nun sehr merkwürdig, dass die eine Ebene kleinsten Widerstandes nahe mit der Gleitfläche im Kalkspath zusammenfällt, denn während erstere mit der Hauptaxe den Winkel:

$$65^0\,42'$$

einschliesst, bildet die letztere den Winkel:

$$63^0\,45',$$

wobei noch zu bedenken ist, dass die Berechnung wegen der unvermeidlichen Fehler der c_{hk} und wegen des Umstandes, dass in dem Nenner von Formel (5) der erste Theil sich fast vollständig gegen den zweiten hinweghebt, nicht sehr genau sein kann.

Ferner ist bemerkenswerth, dass der Verschiebungswiderstand sehr erheblich mit der Lage der ΞH-Ebene varürt; denn der Maximalwerth von γ_{44} beträgt:

$$4{,}43\,.\,10^6,$$

der Minimalwerth ist: $2{,}28\,.\,10^6$,

also fast nur die Hälfte des ersteren.

II. Obgleich die vorstehende Betrachtungsweise eine interessante Beziehung einer gewissen Function der Elasticitätsconstanten zu den Gleitflächen geliefert hat, so knüpft sie doch zu wenig an die wirklichen Umstände an, unter welchen Gleitflächen bei Kalkspath entstehen, um ganz zu befriedigen. Allerdings sind die bei den verschiedenen gebräuchlichen Methoden angewandten äusseren Kräfte durchaus der Rechnung unzugänglich, aber das ist sicher, dass man Gleitflächen auf sehr verschiedene Weise erhalten kann und dass, wenn auch das Endresultat, nämlich die Deformation, welche nach Aufhebung der äusseren Einwirkung zurückbleibt, eine „reine Schiebung" ist, doch während des Processes noch andere Deformationen auftreten.

Es wird daher immerhin schon eine deutlichere Vorstellung von dem Vorgang geben, wenn wir untersuchen, welchen Betrag die Schiebung η_ζ für die ΞH-Ebene annimmt, wenn gegen diese keine andere Kraft als die schiebende Druckcomponente H_ζ und zwar in constanter Grösse wirkt. Eine solche Einwirkung würde z. B. praktisch dadurch erreichbar sein, dass auf die Flächen eines dem Coordinatensystem Ξ, H, Z mit seinen Kanten parallelen Prismas geeignete Tangentialdrucke ausgeübt würden, nämlich auf die Flächen, deren Normale die ±H-Axe ist, Kräfte parallel der ±Z-Axe und umgekehrt.

Eine solche constante Kraft $-H_\zeta = K$ bringt dann die folgenden constanten Deformationen hervor:

$$(6) \quad \begin{cases} \xi_\xi = K\sigma_{14}, & \eta_\eta = K\sigma_{24}, & \zeta_\zeta = K\sigma_{34}, \\ \eta_\zeta = K\sigma_{44}, & \zeta_\xi = K\sigma_{54}, & \xi_\eta = K\sigma_{64}. \end{cases}$$

Die σ_{hk} sind dabei die auch in der vorigen Arbeit benutzten Determinantenverhältnisse, aber genommen von den abgeleiteten Constanten γ_{hk}; sie stellen hier die Deformationscoëfficienten dar und sind um so grösser, je grösser die durch K hervorgebrachte Deformation ist, je kleiner also der wirkende Widerstand ist.

Uns interessirt besonders der Factor σ_{44}, der Coëfficient der Schiebung η_ζ, und wir stellen uns wiederum die Frage nach den Lagen der ΞH-Ebene, welche durch die Symmetrieaxe X geht, für welche σ_{44} seine grössten und kleinsten Werthe annimmt.

Behalten wir die obige Bedeutung des Winkels φ und die Abkürzungen s und c bei, so drückt sich σ_{44} allgemein folgendermassen durch das System der s_{hk} aus[1]), welche sich auf die krystallographischen Hauptaxen beziehen:

$$(7)\quad \sigma_{44} = (s_{22} + s_{33} - 2s_{23})4c^2s^2 - (s_{24} - s_{34})4cs(c^2 - s^2) + s_{44}(c^2 - s^2)^2;$$

angwandt auf das rhomboëdrische System ergibt dies wegen

$$s_{11} = s_{22}, \quad s_{14} = -s_{24}, \quad s_{34} = 0:$$

$$(8)\quad \sigma_{44} = (s_{11} + s_{33} - 2s_{13})4s^2c^2 + s_{14}4cs(c^2 - s^2) + s_{44}(c^2 - s^2)^2.$$

Hieraus folgt, dass σ_{44} seine grössten und kleinsten Werthe annimmt für einen Winkel Φ, der gegeben ist durch:

$$(9)\quad \operatorname{tg} 4\Phi = \frac{-2s_{14}}{s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}}.$$

Benutzen wir die in der vorigen Arbeit erhaltenen Werthe der s_{hk} für Kalkspath, so findet sich:

$$\Phi = 20^0\,19', \quad 65^0\,19', \quad 110^0\,19', \quad 155^0\,19',$$

und zwar entspricht der erste und dritte Werth einem Maximum, der zweite und vierte einem Minimum für σ_{44}.

Auch hier findet sich wieder eine bemerkenswerthe Annäherung der ersten Maximalebene an die Gleitfläche, denn der Winkel der letzteren gegen die Hauptaxe beträgt:

$$63^0\,45',$$

der Winkel der ersteren: $69^0\,40'$.

Die Abweichung ist grösser, als oben gefunden, trotzdem aber findet in der Gleitfläche ein Werth des Deformationscoëfficienten statt, der nur sehr wenig unterhalb des Maximalwerthes bleibt; der Maximalwerth von σ_{44} ist nämlich:

$$47{,}2 \cdot 10^{-8},$$

der Minimalwerth:

$$29{,}6 \cdot 10^{-8},$$

der für die Gleitfläche geltende:

$$46{,}5 \cdot 10^{-8}.$$

III. Nach den im Vorstehenden entwickelten Resultaten können wir jedenfalls die Thatsache behaupten, *dass im Kalkspath eine elastische Schiebung nahezu den kleinsten Widerstand findet, wenn sie parallel einer Gleitfläche stattfindet, dagegen einen nahe doppelt so grossen, wenn sie parallel einer unter 45°*

1) W. Voigt, l. c. p. 63.

gegen die Gleitfläche geneigten Ebene normal zur Symmetrieebene geschieht.

Diese Bemerkungen lassen es einleuchtend erscheinen, dass die mechanische Herstellung von Zwillingslamellen im Kalkspath so besonders leicht und sicher von Statten geht.

Dagegen ist zu betonen, dass die Existenz solcher unter einander sehr abweichender Minima und Maxima des Gleitungswiderstandes für sich allein noch nicht ausreicht, um Gleitflächen theoretisch möglich zu machen, sonst müsste auch eine Ebene, nahe normal zur Gleitfläche durch die *X*-Symmetrieaxe gelegt, eine Gleitfläche sein können. Zunächst muss jedenfalls die rein geometrische Bedingung erfüllt sein, dass die Krystallform durch die Schiebung parallel der Gleitfläche in die Zwillingsstellung übergeht; ausserdem aber muss die Moleculardrehung, welche die Schiebung begleitet, eine solche Grösse besitzen, dass bei einer gewissen Grösse der Schiebung alle verschobenen Theile im ganzen, wie in den einzelnen Molecülen nahezu eine mittlere Position zwischen der ursprünglichen und der Zwillingsstellung einnehmen und daher bei gleichen Umständen ebenso leicht der ersteren wie der letzteren zustreben. Die Unwahrscheinlichkeit der Erfüllung dieser letzten Bedingung ist offenbar die Ursache des verhältnissmässig seltenen Vorkommens von Gleitflächen.

Geht man von der Thatsache aus, dass im Kalkspath eine Gleitfläche durch eine Symmetrieaxe und unter 63°45′ gegen die Hauptaxe geneigt vorhanden ist, so kann man nach diesen Kriterien leicht erkennen, weshalb eine zu ihr nahe normale Ebene keine Gleitfläche sein kann, selbst wenn sie als eine mögliche Rhomboëderfläche die geometrische Bedingung erfüllt.

Legen wir die ∃H-Ebene wie früher in die Gleitfläche; die + H-Axe in den Quadranten zwischen + *Y*- und *Z*-Axe, so wird durch eine einfache Schiebung von der Grösse:

$$\omega = \zeta \operatorname{tg}(19^{0}8')$$

der Krystall in eine Lage gebracht, die in der Mitte liegt zwischen der ursprünglichen und der Zwillingsstellung, welche letztere durch eine Schiebung:

$$\omega = 2\,\zeta \operatorname{tg}(19^{0}8')$$

erreicht wird.

Damit dabei auch das einzelne Molecül in eine mittlere Lage zwischen der ursprünglichen und der Zwischenstellung gekommen ist, muss es sich um circa 26°15′ in der Richtung von der + H- zur Z-Axe gedreht haben; denn die neue krystallographische Hauptaxe ist um 52°30′ gegen die ursprüngliche in diesem Sinne geneigt.

Nun habe ich an anderer Stelle[1]) bewiesen, dass die Moleculardrehung l um die X-Axe bei blos mechanischer Einwirkung für rhomboëdrische Krystalle dem Gesetz folgt:

$$l = \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right) - \frac{q}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right), \tag{10}$$

worin q eine der Substanz des Krystalles individuelle Constante bezeichnet.

Von der Grösse von q können wir uns eine Vorstellung mit Hülfe der obigen Zahlen verschaffen, wenn wir dir Formel, die im Grunde nur für kleine Winkel abgeleitet ist, als eine angenäherte auch für grössere benutzen, was unbedenklich ist, da es sich für uns nur um Vorzeichen und Grössenordnung handelt.

Es ist in der früheren Bezeichnung:

$$y = \eta c - \zeta s, \quad z = \eta s + \zeta c, \tag{11}$$

also, da nur eine Verschiebung $\omega = k\zeta$ parallel der H-Axe stattfindet:

$$\frac{\partial w}{\partial y} = -ks^2, \quad \frac{\partial v}{\partial z} = +kc^2 \tag{12}$$

und demgemäss:

$$l = -\frac{k}{2}\left(1 + q(c^2 - s^2)\right), \tag{13}$$

oder:

$$q = -\frac{k + 2l}{k(c^2 - s^2)}.$$

Setzt man die Werthe $k = \operatorname{tg}(19°8')$ und $l = 26°15'$, sowie den der Neigung der Gleitfläche entsprechenden Winkel für φ in $c^2 - s^2$ ein, so erhält man als ungefähren Werth:

$$q = -6.$$

Die Formel (13) lautet demgemäss:

$$l = -\frac{k}{2}\left(1 - 6(c^2 - s^2)\right), \tag{14}$$

1) W. Voigt, l. c. p. 42.

und hieraus können wir nun die Moleculardrehung bei einer andern Schiebung in der Symmetrieebene, z. B. bei der parallel der zweiten Maximalebene, welche zur Gleitfläche nahe normal steht, berechnen.

Soll der Krystall demgemäss deformirt das Spiegelbild der ursprünglichen Form in Bezug auf jene Ebene zeigen, so müssen sich, da die neue Axe um 52°30′ nach der positiven Seite von der alten abliegt, die einzelnen Molecüle bei der Schiebung um etwa ebenso viel nach der positiven Seite drehen, falls die betrachtete Fläche Gleitfläche sein soll. Nun ist hier aber, wie die Anschauung leicht lehrt, k positiv, $c^2 - s^2$ aber negativ und daher die rechte Seite der Gleichung (14) jedenfalls negativ.

Bei einer Schiebung der gedachten Art drehen sich daher die Molecüle gerade im entgegengesetzten Sinne, als zur Erreichung der Zwillingslage nöthig wäre. Jene zweite Ebene kleinsten Widerstandes kann hiernach also keine zweite Gleitfläche sein.

Göttingen, im August 1889.

XII. *Ueber die durch einseitigen Druck hervorgerufene Doppelbrechung regulärer Krystalle, speciell von Steinsalz und Sylvin,*

von F. Pockels.

I. Allgemeine Bemerkungen über reguläre Krystalle.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich gezeigt, dass die durch elastische Deformationen bewirkten Aenderungen der Lichtgeschwindigkeit in regulären Krystallen von drei der Substanz eigenthümlichen Constanten abhängen. Werden diese Constanten mit a_{11}, a_{12}, a_{44} bezeichnet, so drücken sich diejenigen Grössen (B_{11}, B_{22}, B_{33}, B_{23}, B_{31}, B_{12}), welche das „Fresnel'sche Ovaloid" im deformirten Krystall bestimmen, folgendermaassen durch die Deformationsgrössen $x_x, \ldots y_z, \ldots$ aus[2]):

$$(1)\qquad \begin{cases} B_{11} - \omega^{02} = (a_{11} - a_{12})\, x_x + a_{12}\, \Delta, \\ B_{22} - \omega^{02} = (a_{11} - a_{12})\, y_y + a_{12}\, \Delta, \\ B_{33} - \omega^{02} = (a_{11} - a_{12})\, z_z + a_{12}\, \Delta, \\ B_{23} = a_{44}\, y_z, \quad B_{31} = a_{44}\, z_x, \quad B_{12} = a_{44}\, x_y, \end{cases}$$

wo $\Delta = x_x + y_y + z_z$ ist und ω^0 die Lichtgeschwindigkeit im undeformirten Krystall bezeichnet.

Die Gleichung des Ovaloids, bezogen auf drei den Würfelnormalen parallele Coordinatenaxen x^0, y^0, z^0, ist diese:

$$\varrho^2 = B_{11}\,\mu^{02} + B_{22}\,\nu^{02} + B_{33}\,\pi^{02} + 2\,B_{23}\,\nu^0\pi^0 + 2\,B_{31}\,\pi^0\mu^0 + 2\,B_{12}\,\mu^0\nu^0,$$

wenn ϱ den Radiusvector, μ^0, ν^0, π^0 dessen Richtungscosinus bezeichnen. Formeln zur Berechnung der Grösse und Richtung der Hauptaxen des Ovaloids sind l. c. p. 153—157 entwickelt.

Im Folgenden soll nun nur die in regulären Krystallen durch elastische Deformationen erzeugte Doppelbrechung

---

1) F. Pockels, Wied. Ann. 37. p. 151 ff. 1889.
2) F. Pockels, l. c. p. 160.

ohne Berücksichtigung der absoluten Aenderungen der Lichtgeschwindigkeiten näher untersucht werden, was besonderes Interesse hat, *weil bei regulären Krystallen die hier zu betrachtenden Verhältnisse (das heisst die Lagen der optischen Axen im Krystall) von der Grösse des Druckes ganz unabhängig sind.*

Man erkennt leicht, dass diese Erscheinungen nur von den zwei Constanten $(a_{11} - a_{12})$ und a_{44} abhängen; denn $a_{12}\Delta$ ist den drei Grössen $B_{11} - \omega^{0 2}$, $B_{22} - \omega^{0 2}$, $B_{33} - \omega^{0 2}$ gemeinsam, hat also nur Einfluss auf die absoluten Geschwindigkeiten (wie eine Aenderung von ω^0). Die Grössen $(a_{11} - a_{12})/2$ und a_{44} bestimmen die Stärke der Doppelbrechung für zwei Prismen, deren Längsaxen einer Würfel- bezw. einer Octaëdernormale parallel sind, und welche die gleiche Längs- und Querdilatation erlitten haben. Dies ergibt sich wie folgt.

Es sei erstens die Deformation symmetrisch in Bezug auf die z^0-Axe, d. h. $z_z = \lambda_z$, $x_x = y_y = \lambda_x$, $y_z = z_x = x_y = 0$; dann ist klar, dass das optische Symmetrieaxensystem x, y, z mit dem krystallographischen x^0, y^0, z^0 zusammenfällt, und es wird:

$$\omega_z^{\,2} = B_{11} + \omega^{0 2} = (a_{11} - a_{12})\, z_z + (\omega^{0 2} + a_{12}\Delta),$$
$$\omega_x^{\,2} = \omega_y^{\,2} = B_{22} + \omega^{0 2} = (a_{11} - a_{12})\, x_x + (\omega^{0 2} + a_{12}\Delta);$$

folglich:

$$\omega_z^{\,2} - \omega_x^{\,2} = (a_{11} - a_{12})\,(\lambda_z - \lambda_x).$$

Ist zweitens dieselbe Deformation λ_z, $\lambda_x = \lambda_y$ vorhanden symmetrisch in Bezug auf eine Axe z, welche mit einer Octaëdernormale zusammenfällt, also bezogen auf das Coordinatensystem x^0, y^0, z^0 etwa die Richtungscosinus $\sqrt{\frac{1}{3}}, \sqrt{\frac{1}{3}}, \sqrt{\frac{1}{3}}$ besitzt, so ist:

$$x_x = y_y = z_z = \frac{\lambda_z + 2\lambda_x}{3}, \quad y_z = z_x = x_y = \tfrac{2}{3}(\lambda_z - \lambda_x);$$

$$B_{11} - \omega'^2 = B_{22} - \omega'^2 = B_{33} - \omega'^2 = (a_{11} - a_{12}) \cdot \frac{\lambda_z + 2\lambda_x}{3},$$

$$B_{23} = B_{31} = B_{12} = a_{44} \cdot \frac{2(\lambda_z - \lambda_x)}{3},$$

worin $\omega'^2 = \omega^{0 2} + a_{12}\Delta$ ist. Ferner findet man leicht:

$$\omega_z^{\,2} = B_{11} + 2B_{23}, \qquad \omega_x^{\,2} = \omega_y^{\,2} = B_{11} - B_{23},$$

folglich:

$$\omega_z^{\,2} - \omega_x^{\,2} = 3B_{23} = 2a_{44}(\lambda_z - \lambda_x).$$

Die demselben Werthe $\lambda_z - \lambda_x$ entsprechenden Differenzen $\omega_z^2 - \omega_x^2$ (oder $\omega_z - \omega_x$) verhalten sich also in den beiden betrachteten Fällen in der That wie $\frac{1}{2}(a_{11} - a_{12})$ zu a_{44}. — Die auf diese Weise physikalisch gedeuteten Constanten $\frac{1}{2}(a_{11} - a_{12})$ und a_{44} sind natürlich bei isotropen Körpern einander gleich, bei regulär krystallisirenden aber können sie, wie die Erfahrung gezeigt hat, nicht nur sehr von einander verschieden sein, sondern sogar entgegengesetztes Vorzeichen haben. Von diesen Constanten hängen in einfacher Weise die Erscheinungen ab, welche man erhielte, wenn man verschieden orientirte Krystallprismen *in gleicher Weise deformiren* würde. Da man nun aber praktisch dies kaum realisiren, sondern nur diejenigen homogenen Deformationen bequem herstellen kann, welche durch einseitigen Druck erzeugt werden, so ist es zweckmässiger, die Discussion in der Weise durchzuführen, *dass man die durch einen constanten einseitigen Druck, dessen Richtung man alle möglichen Lagen im Krystall annehmen lässt, erzeugte Doppelbrechung verfolgt.* Diese Art der Discussion soll daher hier gewählt werden, obwohl die zuerst angedeutete vielleicht von grösserem theoretischen Interesse wäre.

Bekanntlich drücken sich für reguläre Krystalle die Deformationen $x_x, \ldots y_z, \ldots$ folgendermaassen durch die Druckkräfte $X_x, \ldots Y_z, \ldots$ aus:

$$\begin{aligned}
-x_x &= (s_{11} - s_{12})\, X_x + s_{12}(X_x + Y_y + Z_z),\\
-y_y &= (s_{11} - s_{12})\, Y_y + s_{12}(X_x + Y_y + Z_z),\\
-z_z &= (s_{11} - s_{12})\, Z_z + s_{12}(X_x + Y_y + Z_z),\\
-y_z &= s_{44}\, Y_z, \quad -z_x = s_{44}\, Z_x, \quad -x_y = s_{44}\, X_y.
\end{aligned}$$

Durch Einsetzen dieser Werthe in die obigen Ausdrücke für $B_{11}, \ldots B_{23}, \ldots$ erhält man:

$$(2)\quad \begin{cases}
B_{11} - \omega^{0^2} = -(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})\, X_x - (a_{11} s_{12} + a_{12}(s_{11} + s_{12}))(X_x + Y_y + Z_z),\\
B_{22} - \omega^{0^2} = -(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})\, Y_y - (a_{11} s_{12} + a_{12}(s_{11} + s_{12}))(X_x + Y_y + Z_z),\\
B_{33} - \omega^{0^2} = -(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})\, Z_z - (a_{11} s_{12} + a_{12}(s_{11} + s_{12}))(X_x + Y_y + Z_z),\\
B_{23} = -a_{44} s_{44}\, Y_z,\\
B_{31} = -a_{44} s_{44}\, Z_x,\\
B_{12} = -a_{44} s_{44}\, X_y.
\end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen ist ersichtlich, dass, wenn man $X_x, \ldots Y_z, \ldots$ als direct gegeben ansieht, die Erscheinungen der Doppelbrechung lediglich von den Producten aus den Constanten $a_{11} - a_{12}$ resp. a_{44} und den Elasticitätsconstanten $s_{11} - s_{12}$ resp. s_{44} abhängen. Es werde zur Abkürzung gesetzt:

$$(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) = a, \quad a_{44} s_{44} = b.$$

(Für isotrope Körper ist $s_{44} = 2(s_{11} - s_{12})$, also $a = b$).

Ist die Richtung des einseitigen Druckes (oder Zuges) gegeben, so sind $X_x, \ldots Y_z, \ldots$ bis auf einen constanten gemeinsamen Factor p bekannt; die vorhergehenden Formeln zeigen daher, dass dann die Lage der Hauptaxen des Ovaloids und das Verhältniss ihrer Grössen zu einander, *mithin auch die Lage der optischen Axen im Krystall, allein von dem Verhältniss $b:a$ abhängt.* Um also die eigenthümlichen Verhältnisse, welche bei regulären, durch einseitigen Druck oder Zug doppeltbrechend gemachten Krystallen auftreten können, vollständig zu übersehen, braucht man nur den Quotienten b/a als variabel zu betrachten; denn alle Unterschiede, welche durch verschiedene absolute Grösse oder verschiedenes Vorzeichen der entsprechenden Constanten a und b bei verschiedenen Substanzen bedingt sind, lassen sich durch geeignete Aenderung der Grösse des einseitigen Druckes, resp. durch Ersetzung desselben durch Zug aufheben. (Damit soll natürlich nicht gesagt sein, dass die absoluten Werthe von a und b nicht auch von erheblichem physikalischem Interesse sind.) Hinsichtlich des Werthes von b/a sind nun 4 Fälle zu unterscheiden:

$$\text{I.} \quad +1 < \frac{b}{a} < +\infty, \quad \text{II.} \quad 0 < \frac{b}{a} < +1,$$

$$\text{III.} \quad -1 < \frac{b}{a} < 0, \quad \text{IV.} \quad -\infty < \frac{b}{a} < -1.$$

Es ist merkwürdig, dass die bisher untersuchten regulär krystallisirten Substanzen 3 verschiedene von diesen Fällen repräsentiren, nämlich Steinsalz (und $NaClO_3$) den II., Sylvin den IV., Flussspath den III.; nur für den Fall I ist noch kein Vertreter gefunden.

Es sei hier noch bemerkt, dass das Vorzeichen von b/a stets dasselbe ist, wie dasjenige des Quotienten $2a_{44}/(a_{11} - a_{12})$,

durch welchen sich bei gegebener Dilatation in einer Richtung die Lage der optischen Axen ganz ebenso bestimmt, wie durch b/a bei gegebenem einseitigem Druck.

Der Uebersichtlichkeit wegen soll bei der Discussion die Druckrichtung auf die Symmetrieebenen des regulären Krystalls, also auf eine Würfel- und eine Rhombendodekaëderfläche, beschränkt werden. Die im ersten Octanten des $X^0 Y^0 Z^0$-Coordinatensystems liegende Octaëdernormale werde mit O, die im ersten Quadranten der $X^0 Y^0$-Ebene liegende Dodekaëdernormale mit D bezeichnet. Dann handelt es sich um die Bestimmung der Lage der optischen Axen A_1, A_2, wenn die Druckrichtung P sich bewegt

1. in der $X^0 Y^0$-Ebene zwischen $+X^0$ und D,
2. „ „ Ebene $Z^0 D$ „ $+Z^0$ und O,
3. „ „ „ „ „ O und D.

Zur Veranschaulichung kann man die in Betracht kommenden Richtungen durch Punkte auf der Kugelfläche darstellen und letztere in stereographischer Projection zeichnen. In dieser Weise sind die beigegebenen Figuren p. 449, 450, 452 für Steinsalz, Sylvin und Flussspath entworfen.

Erläuterungen zu den Figuren. — Als Projectionspunkt auf der Kugel ist der Endpunkt einer Rhombendodekaëdernormale gewählt; der die Figuren begrenzende Kreis (Aequator der Kugel) entspricht demnach einer Dodekaëderfläche. Wo der Projectionspunkt einer Richtung aus dem Inneren des Kreises (welches der einen Halbkugel entspricht) hinausgefallen wäre, ist die betreffende Richtung durch ihre entgegengesetzte ersetzt (so z. B. in Fig. 3 die eine Axe (1)). — Dargestellt sind die optischen Axen und Mittellinien für Druckrichtungen, welche auf den Geraden $X_0 Y_0$ (Würfelfläche) und $Z^0 D$ (Dodekaëderfläche) liegen; wo jedoch für letztere die optischen Axen in die Symmetrieebene ($Z^0 D$) fallen, sind der Uebersichtlichkeit halber alle Punkte auf dem Aequatorkreise gezeichnet, welcher ja auch einer Dodekaëderfläche entspricht. Dies gilt für Druckrichtungen zwischen D und O bei Fig. 1, zwischen Z^0 und O bei Fig. 2 und 3. Die Druckrichtungen sind durch Kreuze (×), die optischen Axen durch Kreise (○), die Mittellinien

durch einfache Querstriche (|) bezeichnet. Die beigeschriebenen Zahlen bedeuten, mit 10 multiplicirt, den die Druckrichtung bestimmenden Winkel φ bezw. χ in Graden; für Druckrichtungen in Z^0D sind sie mit einem Index $'$ versehen. Die gestrichelten Kreisbögen stellen die optische Axenebene dar, wo dieselbe senkrecht zur Symmetrieebene ist; die punktirten geraden Linien sollen in diesen Fällen nur die Zusammengehörigkeit der Druckrichtung und der entsprechenden Axenrichtungen deutlicher machen. Die dick ausgezogenenen Curven sind diejenigen Curven, welche von den Axenpunkten durchlaufen werden, wenn sich die Druckrichtung in den bezeichneten Intervallen bewegt (bei Fig. 1 von X_0 bis Y_0 und von Z_0 bis O, bei Fig. 2 von X_0 bis D und O bis D, bei Fig. 3 von O bis D). Die Axenpunkte, welche der Druckrichtung D entsprechen, sind durch den Buchstaben D ausgezeichnet.

Discussion.— Es sind nun die Formeln zur Berechnung der Lage der optischen Axen für die soeben angegebenen Lagen der Druckrichtung aufzustellen. Es handelt sich, da in jenen 3 Fällen eine optische Symmetrieaxe aus Symmetrierücksichten von vornherein bekannt ist, nur um die Bestimmung eines Winkels zur Festlegung der 2 anderen Symmetrieaxen und um diejenige des optischen Axenwinkels.

1. Die im ersten Quadranten der X^0Y^0-Ebene liegende Druckrichtung P bilde mit $+X^0$ den Winkel φ, welcher auf das Intervall von 0 bis $\pi/4$ beschränkt werden kann; gesucht ist zunächst der Winkel $(\widehat{X^0X}) = \psi$, zu dessen Berechnung die Formel dient[1]):

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{2\,B_{12}}{B_{11} - B_{22}}.$$

Es ergibt sich leicht[2]):

$$X_x = p\cos^2\varphi, \quad Y_y = p\sin^2\varphi, \quad X_y = \tfrac{1}{2}p\sin 2\varphi,$$
$$Z_z = Z_x = Y_z = 0,$$

wo p den ausgeübten Druck bezeichnet.

Folglich wird nach (2), wenn $a_{11}s_{12} + a_{12}(s_{11} + s_{12}) = c$ gesetzt wird:

1) F. Pockels, l. c. p. 156, Formel (14), wo $\Phi_z = \psi$.
2) F. Pockels, l. c. p. 270 unten.

$$B_{11} - \omega^{0 2} = -p\{a\cos^2\varphi + c\},$$
$$B_{22} - \omega^{0 2} = -p\{a\sin^2\varphi + c\},$$
$$B_{33} - \omega^{0 2} = -pc,$$
$$B_{23} = B_{31} = 0, \quad B_{12} = -\tfrac{1}{2}pb\sin 2\varphi.$$

Demnach wird:

$$\text{(3)} \qquad \operatorname{tg} 2\psi = \frac{b}{a}\operatorname{tg} 2\varphi,$$

ferner[1]): $\omega_x^2 = B_{11}\cos^2\psi + B_{22}\sin^2\psi + B_{12}\sin 2\psi,$

$$\omega_y^2 = B_{11}\sin^2\psi + B_{22}\cos^2\psi - B_{12}\sin 2\psi,$$
$$\omega_z^2 = B_{33},$$

$$\text{(4)} \quad \begin{cases} \omega_y^2 - \omega_x^2 = (B_{22} - B_{11})\cos 2\psi - 2B_{12}\sin 2\psi = (B_{22} - B_{11})\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 2\psi} \\ \qquad = +p\sqrt{a^2\cos^2 2\varphi + b^2\sin^2 2\varphi}, \\ \omega_y^2 - \omega_z^2 = -\tfrac{1}{2}p\{a - \sqrt{a^2\cos^2 2\varphi + b^2\sin^2 2\varphi}\}, \\ \omega_x^2 - \omega_z^2 = -\tfrac{1}{2}p\{a + \sqrt{a^2\cos^2 2\varphi + b^2\sin^2 2\varphi}\}; \end{cases}$$

hierin ist der Quadratwurzel immer das Vorzeichen von a beizulegen.

2. und 3. Der Winkel $\widehat{Z^0P}$ werde mit χ bezeichnet; χ liegt im Falle 2) zwischen 0^0 und $54^0 44'$, im Falle 3) zwischen $54^0 44'$ und 90^0. Diejenige optische Symmetrieaxe, welche in der Ebene Z^0D liegt und im normalen Falle, d. h. bei positivem b/a, für $\chi = 0$ in die Z^0-Axe, bei negativem in die Y^0-Axe fällt, werde mit Z und ihr Winkel gegen Z^0 mit ϑ bezeichnet[2]); letzterer kann alle Werthe zwischen 0 und 180^0 (oder $+90^0$ und -90^0) annehmen. Die zu der die Richtungen Z^0, O, D, P enthaltenden Ebene senkrechte optische Symmetrieaxe, welche also eine Dodekaëdernormale ist, sei die X-Axe.

Es ist zunächst:

$$X_x = Y_y = X_y = p \cdot \tfrac{1}{2}\sin^2\chi, \quad Y_z = Z_x = p \cdot \sqrt{\tfrac{1}{2}}\sin\chi\cos\chi,$$
$$Z_z = p\cos^2\chi;$$

folglich: $B_{11} - \omega^{0 2} = B_{22} - \omega^{0 2} = -p\{\tfrac{1}{2}a\sin^2\chi + c\},$

$$B_{33} - \omega^{0 2} = -p\{a\cos^2\chi + c\},$$
$$B_{23} = B_{31} = -p\sqrt{\tfrac{1}{2}}b\sin\chi\cos\chi, \quad B_{12} = -p \cdot \tfrac{1}{2}b\sin^2\chi.$$

1) Nach den Gl. (11), l. c. p. 154.

2) Diese Festsetzung hat den Zweck, dass man dieselben Formeln für ϑ etc. in allen Fällen anwenden kann; die frühere Festsetzung, nach welcher die X-, Y-, Z-Axe bei Aufhebung des Druckes stetig in die gleichnamigen Axen mit Index ^{0} übergehen sollten, kann natürlich bei regulären Krystallen nicht aufrecht erhalten werden.

Zur Bestimmung des Winkels ϑ erhält man aus der ersten der Gl. (6) meiner früheren Arbeit[1]) folgende Gleichung:

$$(5) \qquad \operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{2\sqrt{2}\,B_{23}}{B_{33} - B_{11} - B_{12}} = \frac{4b \sin 2\chi}{a - b + (3a + b)\cos 2\chi}.$$

Für $\chi = 54^0\,44'$ ergibt dies unabhängig von dem Werthe von b/a $\operatorname{tg} 2\vartheta = -2\sqrt{2}$, d. h. $\vartheta = \chi = 54^0\,44'$, wie es sein muss.

Weiter erhält man (aus den Gl. 11 a. a. O.):

$$(6)\begin{cases} \omega_y^2 - \omega_z^2 = (B_{11} - B_{33} + B_{12})\cos 2\vartheta - 2\sqrt{2}\,B_{23}\sin 2\vartheta \\ \qquad\qquad = p b \dfrac{\sin 2\chi}{\sin 2\vartheta}, \\ \omega_x^2 - \omega^{z2} = (B_{11} - B_{33})\cos^2\vartheta - B_{23}\sqrt{2}\sin 2\vartheta - B_{12}(1 + \cos^2\vartheta) \\ \qquad = \frac{1}{2}p\left\{b\dfrac{\sin 2\chi}{\sin 2\vartheta} + \dfrac{a+3b}{4} + \dfrac{3(a-b)}{4}\cos 2\chi\right\} = p b \dfrac{\sin\chi}{\sin\vartheta}\cos(\chi - \vartheta), \\ \omega_y^2 - \omega_x^2 = p b \dfrac{\sin\chi}{\cos\vartheta}\sin(\vartheta - \chi). \end{cases}$$

Nunmehr soll zur gesonderten Discussion der Fälle I—IV übergegangen werden.

I. $\dfrac{b}{a} > +1.$

1. Liegt die Druckrichtung P in der X^0Y^0-Ebene (Würfelfläche), so ist nach Gl. (3) $\operatorname{tg} 2\psi > \operatorname{tg} 2\varphi$, also liegt die X-Axe zwischen P und der Dodekaëdernormale D, mit welcher letzteren sie für $\varphi = \frac{1}{4}\pi$ zusammenfällt. Ferner geht aus den Formeln (4) hervor, dass dem absoluten Betrage nach

$$|\omega_y^2 - \omega_x^2| > |\omega_z^2 - \omega_x^2| > |\omega_y^2 - \omega_z^2|$$

ist, dass also die Ebene der optischen Axen in die X^0Y^0-Ebene fällt und die X-Axe die erste Mittellinie ist; der Winkel zwischen letzterer und den optischen Axen ist bestimmt durch:

$$\sin^2\Omega = \frac{\sqrt{a^2\cos^2 2\varphi + b^2\sin^2 2\varphi} - a}{2\sqrt{a^2\cos^2 2\varphi + b^2\sin^2 2\varphi}} = \frac{\cos 2\varphi - \cos 2\psi}{2\cos 2\varphi}.$$

Das Maximum von $\sin^2\Omega$ tritt ein für $\varphi = 45^0$ und ist $= (b - a)/2b$.

2. Für $0 < \chi < 54^0\,44'$ durchläuft ϑ denselben Winkelraum und ist dabei immer $> \chi$, ausser in den Grenzen; es ist zufolge der Formeln (6):

1) F. Pockels, l. c. p. 153.

$\omega_y^2 > \omega_x^2 > \omega_z^2$, wenn pb positiv angenommen wird; folglich liegen die optischen Axen in der Symmetrieebene und ihre Winkel gegen die Z-Axe (erste Mittellinie) sind gegeben durch $\sin^2\Omega = \big(\sin\vartheta \sin(\vartheta - \chi)\big)/\cos\chi$. Der Axenwinkel erreicht ein gewisses Maximum und wird für $\chi = 54^0\,44'$ wieder gleich Null.

3. Für $54^0\,44' < \chi < 90^0$ ist $\vartheta < \chi$, $\omega_x^2 > \omega_y^2 > \omega_z^2$, die Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene, und der Axenwinkel um die Z-Axe gegeben durch:

$$\sin^2\Omega = \operatorname{tg}\vartheta \operatorname{tg}(\chi - \vartheta);$$

derselbe nimmt zu bis zu dem oben bestimmten Maximalwerth für $\chi = 90^0$. (Vorstehende Formel liefert dafür den unbestimmten Ausdruck $\frac{\infty}{\infty}$).

II. $0 < \frac{b}{a} < +1$.

1. Es ist $\psi = 0$ für $\varphi = 0$, $\psi = 45^0$ für $\varphi = 45^0$, sonst immer $\psi < \varphi$; die X-Axe liegt also zwischen der Druckrichtung und der nächstliegenden Würfelnormale. Ferner ist, wenn pa positiv angenommen wird:

$$\omega_z^2 > \omega_y^2 > \omega_x^2,$$

folglich ist die optische Axenebene senkrecht zur Ebene X^0Y^0, und der Axenwinkel 2Ω um die X-Axe ist gegeben durch:

$$\sin^2\Omega = \frac{a - \sqrt{a^2\cos^2 2\varphi + b^2\sin^2 2\varphi}}{a + \sqrt{a^2\cos^2 2\varphi + b^2\sin^2 2\varphi}} = \frac{\cos 2\psi - \cos 2\varphi}{\cos 2\psi + \cos 2\varphi}$$
$$= \operatorname{tg}(\varphi + \psi)\operatorname{tg}(\varphi - \psi).$$

Lässt man φ von 0 bis 45^0 wachsen, so wächst der Axenwinkel ebenfalls beständig und erreicht für $\varphi = 45^0$ seinen grössten Werth, welcher bestimmt ist durch

$$\sin^2\Omega' = \frac{a-b}{a+b}$$

und $\leqq 90^0$ ist, je nachdem $a \leqq 3b$ ist.

ψ wächst erst langsamer, dann rascher als φ, und es erreicht daher die Abweichung $\varphi - \psi = \Phi$ der Mittellinie X von der Druckrichtung P ein Maximum Φ' für einen bestimmten Winkel φ', welcher der Gleichung $\operatorname{tg} 2\varphi' = \sqrt{a/b}$ genügt; der zugehörige Werth von ψ folgt aus $\operatorname{tg} 2\psi' = \sqrt{b/a}$, somit ist:

$$\Phi' = 2\varphi' - 45^0 = \operatorname{arctg}\left(\sqrt{\frac{a}{b}}\right) - 45^0.$$

Für Steinsalz ist nach den unten mitgetheilten Beobachtungen $b/a = +0{,}704$, und es ergibt sich daher $\Omega' = 24^0 40'$, $\varphi' = 25^0 0'$, $\Phi' = 5^0 0'$. Für sehr kleine Werthe von φ ist, da b/a nahe $= \sqrt{\frac{1}{2}}$, sehr annähernd $\Omega = \psi$, wie dies in Fig. 1 ersichtlich ist.

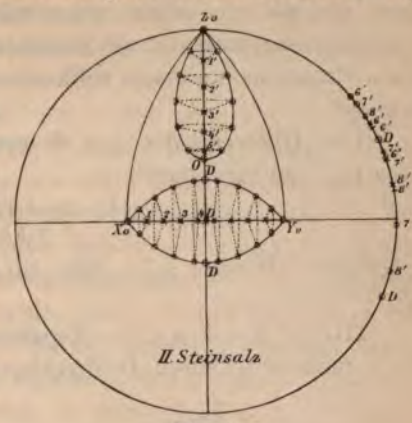


Fig. 1.

2. Für $0 < \chi < 54^0 44'$ ist $\vartheta < \chi$, also, pb positiv vorausgesetzt, $\omega_x^2 > \omega_y^2 > \omega_z^2$. Demnach ist die optische Axenebene senkrecht zur Ebene Z^0D und der Axenwinkel um die Z-Axe, welche zwischen P und Z^0 liegt, zu berechnen nach der Formel:

$$\sin^2 \Omega = \operatorname{tg} \vartheta \operatorname{tg} (\chi - \vartheta).$$

Der letztere erreicht ein Maximum $2\Omega''$ für den durch

$$\cos 2\chi'' = \frac{3b - a}{3b + a}$$

bestimmten Werth von χ; für Steinsalz findet sich:

$$\chi'' = 38^0 43', \qquad \Omega'' = 14^0 0'.$$

Die Abweichung $\chi - \vartheta = \Phi$ ist am grössten für:

$$\cos 2\chi = \frac{b - 3a - \sqrt{(14b)^2 + 96ab}}{3(5b + 3a)},$$

woraus sich für Steinsalz der Werth $\chi = \chi_1''' = 28^0 39'$ ergibt; der zugehörige Maximalwerth von Φ ist $\Phi_1''' = 5^0 43'$. Zu erwähnen ist endlich noch, dass $\partial \sin \Omega / \partial \chi$ für $\chi = \vartheta = 54^0 44'$ unendlich gross wird, sodass die Curve, welche die optischen Axen auf der Kugel durchlaufen, im Punkte O die Symmetrieebene Z^0D senkrecht trifft.

3. Für die Lagen von P zwischen O und D ist:

$$\vartheta > \chi, \quad \omega_y^2 > \omega_x^2 > \omega_z^2, \quad \sin^2 \Omega = \frac{\sin \vartheta \sin (\vartheta - \chi)}{\cos \chi},$$

und die optischen Axen liegen in der Ebene Z^0D; Ω wächst bis zu dem schon oben berechneten Maximum, welches eintritt, wenn P mit D zusammenfällt. Anfangs, d. h. wenn

sich P von O entfernt, wächst Ω ausserordentlich schnell, da wieder $\partial \sin \Omega / \partial \chi$ unendlich gross wird. Dies gilt übrigens für alle vier Fälle; man würde daher in Praxi einen regulären Krystall durch Compression in der Richtung einer Octaëdernormale niemals vollkommen optisch einaxig machen können.

Die Differenz $\vartheta - \chi = \Phi$ erreicht ihren grössten Betrag Φ_2''' für den durch

$$\cos 2\chi = \frac{b - 3a + \sqrt{(14b)^2 + 96ab}}{3(5b + 3a)}$$

gegebenen Winkel χ_2'''. Für Steinsalz wird $\chi_2''' = 70^0\,24'$. $\Phi_2''' = 2^0\,17'$.

III. $-1 < b/a < 0$. Repräsentant Flussspath, für den nach meinen früheren Beobachtungen[1]) $b/a = -0{,}482$ ist.

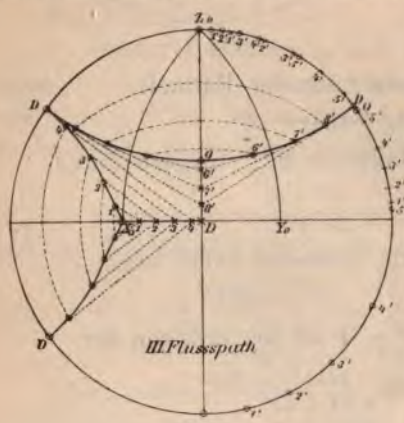


Fig. 2.

1. Während φ die Werthe 0 bis $+45^0$ durchläuft, nimmt ψ diejenigen von 0 bis -45^0 an, und zwar ist dabei $-\psi \leqq \varphi$. Für $\varphi = 0$ fällt die X-Axe, für $\varphi = 45^0$ aber die Y-Axe mit der Druckrichtung zusammen; die Auslöschungsschiefe in einem parallel seiner Längsaxe comprimirten Prisma kann je nach der Lage der letzteren zwischen X^0 und D alle möglichen Grössen haben. (Dasselbe gilt für den Typus IV).

Da in den Formeln (4) nur das Quadrat von b/a vorkommt, so ist ebenso wie beim Typus II die Axenebene senkrecht zur X^0Y^0-Ebene und der Axenwinkel gegeben durch $\sin^2 \Omega = \operatorname{tg}(\varphi + \psi) \operatorname{tg}(\varphi - \psi)$.

Aus dem soeben beschriebenen Verhalten von ψ geht aber hervor, dass, wenn P in die Dodekaëdernormale D fällt, die Ebene der optischen Axen senkrecht zur Druckrichtung ist. Der Axenwinkel um die X-Axe ist für diesen Fall ge-

1) F. Pockels, l. c. p. 385.

geben durch $\sin^2\Omega' = (a+b)/(a-b)$, was aus dem unter II. 1. angegebenen Ausdrucke für $\sin^2\Omega$ folgt, wenn man berücksichtigt, dass der Quadratwurzel stets das Vorzeichen von a beizulegen ist, und dass jetzt b das entgegengesetzte Vorzeichen hat.

Ω' kann sowohl $< 45^0$ als $> 45^0$ sein; für Flussspath findet man den Werth $36^0\,12'$. Es ist ferner $-\partial \sin\Omega/\partial\psi = 1{,}69$ für $\varphi = 0$, $= 0$ für $\varphi = 45^0$; die der Druckrichtung und den optischen Axen entsprechenden Punkte der Kugelfläche bilden für sehr kleine Winkel φ nahezu ein gleichseitiges Dreieck mit X^0 als Mittelpunkt.

2. Die Formel (5) lehrt, dass ϑ von 90^0 bis $54^0\,44'$ abnimmt, während χ von 0 bis zu letzterem Werthe wächst; demzufolge ist Z anfangs senkrecht zu Z^0 (fällt also mit D zusammen) und bewegt sich in entgegengesetzter Richtung wie P und zwar langsamer, sodass $90^0 - \vartheta$ stets $< \chi$ ist. Die drei Ausdrücke (6) haben gleiches Vorzeichen, folglich ist ω_z die mittlere Hauptlichtgeschwindigkeit, und die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene. Der halbe Axenwinkel um die Z-Axe ist

$$\Omega = \arcsin\sqrt{\frac{\sin\vartheta \,.\, \sin(\vartheta-\chi)}{\cos\chi}}$$

und nimmt von 90^0 bis 0^0 ab, während χ von 0 bis $54^0\,44'$ wächst. Dies bedeutet, dass der Krystall für $\chi = 0$ negativ, für $\chi = 54^0\,44'$ positiv einaxig wird, oder umgekehrt.

3. Wenn χ weiter wächst bis 90^0, nimmt ϑ von $54^0\,44'$ bis 0 ab, ändert sich jetzt also schneller als χ. Die mittlere Geschwindigkeit ist jetzt ω_y, folglich die Axenebene senkrecht zur Z^0D-Ebene und, unter 2Ω den Axenwinkel um Z verstanden, $\sin^2\Omega = \operatorname{tg}\vartheta \operatorname{tg}(\chi - \vartheta)$; Ω nimmt also zu von 0 bis zu dem Werthe $\arcsin\sqrt{2b/(b-a)}$, welcher das Complement von Ω' ist. $\partial\sin\Omega/\partial\vartheta$ ist $= -\infty$ für $\chi = 54^0\,44'$ $= 0$ für $\chi = 90^0$. Die beiden Curvenäste, welche auf der Kugel den geometrischen Ort der optischen Axen vorstellen, treffen also den grössten Kreis, dessen Pol D ist, beide senkrecht in einem Punkte mit gemeinsamer Tangente.

IV. $b/a < -1$. Repräsentant dieses Typus ist Sylvin; denn für diese Substanz ist nach den unten angeführten Beobachtungen $b/a = -2{,}525$.

1. Hinsichtlich des Winkels ψ gilt dasselbe, wie im Falle III. 1, nur ist jetzt $90^0 - \psi < \varphi$. Von den drei Grössen ω_x, ω_y, ω_z ist hier ω_z die mittlere, es ist also, wie im Falle I. 1., die Axenebene die X^0Y^0-Ebene und

$$\sin^2\Omega = \frac{\cos 2\varphi - \cos 2\psi}{2\cos 2\varphi} \quad \text{oder} \quad \cos 2\Omega = \frac{\cos 2\psi}{\cos 2\varphi};$$

der für $\varphi = 45^0$ erreichte Maximalwerth von Ω ist gegeben durch:

$$\sin^2\Omega' = \frac{b+a}{2b}, \text{ (woraus für Sylvin folgt } \Omega' = 33^0 23').$$

$\frac{\partial \sin\Omega}{\partial\psi}$ ist $= 0$ für $\varphi = 45^0$, endlich für $\varphi = 0$.

2. und 3. Wie in III 2. nimmt ϑ zunächst von 90^0 aus ab, während χ von 0^0 an wächst. Hier geht diese Abnahme von ϑ aber nicht, wie im vorigen Falle, bis zu 0; denn für $\chi = 90^0$ wird wegen des negativen Vorzeichens von $-b/(a+b)$ wieder $\vartheta = 90^0$; demnach muss ϑ ein Minimum erreichen und dann wieder zunehmen. Der Winkel χ'', für welchen dieses Minimum eintritt, bestimmt sich aus

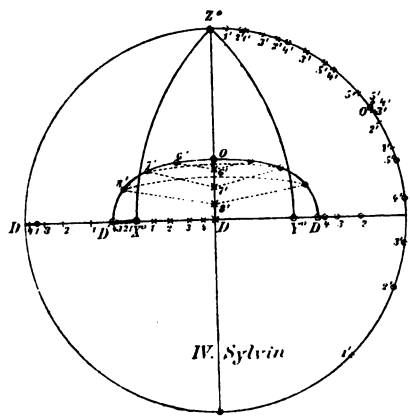


Fig. 3.

$$\cos 2\chi'' = \frac{b+3a}{b-a}$$

und ist $\lessgtr 45^0$, je nachdem $-b/a \gtrless 3$ ist, und $\lessgtr 54^0 44'$, je nachdem $-b/a \gtrless 2$ ist; der kleinste Werth von ϑ selbst ist

$$\vartheta' = \tfrac{1}{2}\operatorname{arctg}\left\{\frac{-b\sqrt{2}}{\sqrt{-a(a+b)}}\right\}.$$

In dem speciellen Falle $b = -2a$ würde der Umkehrpunkt von Z gerade in O fallen; in jedem anderen Falle geht Z über O hinaus, da $\vartheta'' < 54^0 44'$ ist.

Für Sylvin findet sich $\chi'' = 48^0 48'$, $\vartheta'' = 54^0 32'$.

Es ist stets

$\vartheta > \chi$ für $0 < \chi < 54^0 44'$, $\vartheta < \chi$ für $54^0 44' < \chi < 90^0$;

daher gilt in Bezug auf die Lage der optischen Axen dasselbe, wie beim Typus I, d. h. es ist

für $0 < \chi < 54^0\,44'$ die Axenebene $\parallel Z^0 D$ und

$$\sin^2 \Omega = \frac{\sin \vartheta \sin(\vartheta - \chi)}{\cos \chi},$$

für $54^0\,44' < \chi < 90^0$ die Axenebene $\perp Z^0 D$ und

$$\sin^2 \Omega = \operatorname{tg} \vartheta \operatorname{tg}(\chi - \vartheta),$$

wo Ω den halben Axenwinkel um die Z-Axe bedeutet; derselbe ergibt sich für $\chi = 0$ gleich 90^0 aus demselben Grunde wie im Falle III. Der Maximalwerth von Ω für $\chi = 90^0$ ist das Complement von $\Omega' = \arcsin \sqrt{(b+a)/2b}$ und somit stets $> 45^0$. Ein in der Richtung D ausgeübter Druck macht also einen Krystall dieses Typus in der Weise optisch zweiaxig, dass die Axen in der durch D gehenden Würfelfläche liegen und D die zweite Mittellinie wird. In dem Grenzfalle $b = -a$ würde dabei der Axenwinkel $= 0$, also der Krystall einaxig mit zur Druckrichtung senkrechter optischer Axe werden.

Es sei noch einmal hervorgehoben, dass hier, wie beim Typus III, ein Druck parallel der Würfelnormale und ein gleicher parallel der Octaëdernormale ausgeübt Doppelbrechung von entgegengesetztem Sinne erzeugen, und dass dasselbe gilt, wenn in jenen beiden Richtungen nicht ein gleicher Druck, sondern eine gleiche Dilatation hervorgebracht wird.

II. Beobachtungen an Steinsalz und Sylvin.

Die Beobachtungen wurden mit demselben Apparat und genau in derselben Weise angestellt, wie die früheren an Quarz und Flussspath.[1]) Nur mussten hier wegen der Zerbrechlichkeit und Weichheit des Materials erheblich kleinere Drucke angewandt und zur Ausgleichung des Druckes statt der Zinnplatten solche von Blei bezw. beim Sylvin von Gummi benutzt werden. Ferner wurde, da meistens mehrere Prismen von jeder Gattung vorhanden waren, an jedem Prisma nur bei einer Aufstellung, beim Steinsalz auch nur bei einer

1) F. Pockels, l. c. p. 164 ff.

Belastung beobachtet. Dass auch bei letzterem die relative Verzögerung dem Drucke sehr annähernd proportional war, wurde durch einige besondere Versuche constatirt. Die Beobachtungen wurden auch diesmal, wo nichts anderes bemerkt ist, mit Natriumlicht ausgeführt. Die Bezeichnungen und die Einrichtung der Tabellen, welche die relative Verzögerung in Umdrehungen der Compensatorschraube ausgedrückt angeben, sind ebenfalls dieselben, wie in meiner früheren Arbeit, abgesehen davon, dass die beiden Stellungen des Polarisators im Nachstehenden mit α_1 und α_2 statt mit φ_1 und φ_2 bezeichnet sind. Als Material hatte mir Hr. Prof. Voigt freundlichst Stücke derselben Krystalle zur Verfügung gestellt, für welche er kürzlich die Elasticitätsconstanten bestimmt hat.[1]) Die zu meiner Untersuchung benutzten rechtwinkligen Parallelepipeda wurden von Hrn. Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. hergestellt. Die Beobachtungen habe ich im physikalischen Institut zu Göttingen ausgeführt.

Steinsalz.

Dimensionen und Orientirungen der benutzten Prismen.

Es waren, wie auch beim Sylvin, drei Gattungen von Prismen hergestellt worden; bei allen war eine der kurzen Kanten (D)[2]) parallel einer Würfelnormale (der Z-Axe), die Längsrichtung L (die Druckrichtung) also parallel einer Würfelfläche. Der Winkel zwischen der Richtung L und der nächstliegenden Würfelnormale (X^0-Axe), also der im I. Theile mit φ bezeichnete Winkel, sollte betragen: 0^0 für die Gattung (1), 45^0 für die Gattung (2), $22^1/_2{}^0$ für die Gattung (3). Nach Beendigung der Versuche wurden die Orientirungen der Prismen (2) und (3) durch Messung der Neigung kleiner Spaltflächen mit dem Reflexionsgoniometer geprüft und erwiesen sich als beträchtlich von obigen Werthen verschieden. Bei der Gattung (2) betrugen die Abweichungen ca. 1^0 und

1) W. Voigt, Wied. Ann. **35.** p. 651 u. 655. 1888.

2) Die hier mit D bezeichnete Richtung ist nicht mit der im I. Theile ebenso benannten, welche eine Dodekaëdernormale war, zu verwechseln.

konnten bei der Berechnung vernachlässigt werden, da für $\varphi = 45^0$ die relative Verzögerung ein Minimum (bezw. Maximum) erreicht; dagegen waren bei der Gattung (3) die Abweichungen zum Theil noch grösser und mussten bei der Berechnung berücksichtigt werden, weshalb nachstehend die Werthe von φ für die einzelnen Prismen angegeben sind. Von den drei Gattungen waren bezw. 3, 6 und 4 Prismen vorhanden.

Gattung 1.	Prisma	I	II	III			
	B =	4,06	3,98	3,96	mm		
	D =	3,85	3,85	3,82	mm.		
Gattung 2.	Pr.	I	II	III	IV	V	VI
	B =	3,84	3,82	3,84	3,96	3,97	3,84 mm
	D =	3,96	3,95	3,94	3,83	3,84	3,96 mm.
Gattung 3.	Pr.	I	II	III	IV		
	B =	3,96	3,84	3,83	3,96		
	D =	3,84	3,96	3,96	3,83		
	φ =	20°53′	24°37′	21°51′	25°33′.		

Beobachtungen der relativen Verzögerungen.

Die Belastung Q des Hebels betrug immer 1440 g. Die Grössen $\overline{\Delta}$ sind die relativen Verzögerungen in Wellenlängen bezogen auf den Druck von 1 g. Der Brechungscoëfficient n für Natriumlicht wurde nach den nahe übereinstimmenden Bestimmungen verschiedener Beobachter = 1,5445 angenommen.

Gattung (1).

Beobachtungsrichtung D.

	$\alpha = \alpha_1$			$\alpha = \alpha_2$				
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.	Mittel Δ'	$\overline{\Delta} \cdot 10^4$
Prisma I.	1,142	1,259	1,361	1,136	1,251	1,333	1,247	0,364
„ II.	1,384	1,308	1,229	1,379	1,327	1,199	1,309	0,374
„ III.	1,356	1,311	1,286	1,366	1,296	1,305	1,320	0,375

Beobachtungsrichtung B.

	α_1			α_2				
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.	Mittel Δ'	$\overline{\Delta} \cdot 10^4$
Prisma I.	1,331	1,354	1,361	1,325	1,394	1,349	1,352	0,374
„ II.	1,333	1,393	1,359	1,347	1,386	1,375	1,365	0,377
„ III.	1,310	1,357	1,420	1,287	1,339	1,466	1,363	0,374

Da bei der Gattung (1) die Verzögerung $\overline{\Delta}$ für die Richtungen B und D theoretisch dieselbe sein muss, ist sie

aus allen sechs Beobachtungsreihen zusammen zu berechnen. Man findet so im Mittel:

$$\overline{\Delta}_1 = 0{,}373 \cdot 10^{-4},$$

$$C_1 = \frac{\omega_x^2 - \omega_y^2}{p v^2} = \frac{2\lambda}{n^3}\,\overline{\Delta}_1 = +\,1{,}185 \cdot 10^{-8}.$$

(λ bedeutet die Wellenlänge des Natriumlichts, v die Lichtgeschwindigkeit in Luft).

Gattung 2.

Beobachtungsrichtung $\parallel D$ (Z-Axe).

	α_1			α_2				
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.	Mittel Δ'	$\Delta' \cdot 10^4$
Prisma I.	1,081	0,921	0,800	1,089	0,975	0,801	0,945	0,260
„ II.	1,038	0,963	0,901	1,007	0,957	0,894	0,959	0,2625
	0,957	0,962	0,939	0,968	0,971	0,954		
„ III.	0,940	0,953	0,992	0,924	0,959	1,014	0,964	0,2655
„ IV.	0,915	0,934	0,944	0,892	0,943	0,955	0,931	0,264
„ V.	0,989	0,953	0,847	0,963	0,939	0,855	0,923	0,263
„ VI.	1,019	0,939	0,873	1,025	0,933	0,865	0,942	0,260

$$\overline{\Delta}_2 = 0{,}2625 \cdot 10^{-4}.$$

$$C_2 = \frac{\omega_x^2 - \omega_y^2}{p v^2} = \frac{2\lambda}{n^3}\,\overline{\Delta}_2 = +\,0{,}835 \cdot 10^{-8}.$$

Beobachtungsrichtung $\parallel B$ (Y-Axe).

	α_1			α_2				
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.	Mittel Δ'	$\Delta' \cdot 10^4$
Prisma I.	1,199	1,130	1,043	1,169	1,115	1,058	1,119	0,318
„ II.	1,161	1,098	1,075	1,154	1,101	1,070	1,119	0,317
	1,039	1,151	1,204	1,038	1,168	1,169		
„ III.	1,163	1,098	1,085	1,153	1,080	1,110	1,115	0,316
„ IV.	1.090	1,124	1,185	1,086	1,113	1,180	1,130	0,310
„ V.	1,075	1,175	1,190	1,096	1,142	1,194	1,145	0,315
„ VI.	1,035	1,111	1,235	1,038	1,098	1,229	1,124	0,320

$$\overline{\Delta}_3 = 0{,}316 \cdot 10^{-4}.$$

$$C_3 = \frac{\omega_x^2 - \omega_z^2}{p v^2} = \frac{2\lambda}{n^3}\,\overline{\Delta}_3 = +\,1{,}005 \cdot 10^{-8}.$$

Gattung 3.

Beobachtungsrichtung $\parallel D$ (Z-Axe).

	α_1			α_2					
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.	Δ'	$\Delta_4 \cdot 10^4$	$C_4 \cdot 10^5$
Prisma I.	1,140	1,165	1,151	1,147	1,152	1,142	1,150	0,326	1,037
„ II.	1,158	1,134	1,174	1,129	1,125	1,150	1,145	0,316	1,003
„ III.	1,092	1,179	1,223	1,112	1,150	1,225	1,163	0,320	1,015
„ IV.	1,087	1,150	1,145	1,098	1,133	1,156	1,128	0,321	1,020

Beobachtungsrichtung B.

	α_1			α_2					
	L.Rd	M.	R.Rd.	L.Rd.	M.	R.Rd.	Δ'	$\Delta_5 . 10^4$	$C_5 . 10^8$
Prisma I.	1,314	1,230	1,163	1,314	1,250	1,155	1,238	0,341	1,081
„ II.	1,242	1,237	1,215	1,220	(1,255?)	1,234	1,229	0,350	1,110
„ III.	1,207	1,210	1,218	1,208	1,223	1,197	1,212	0,344	1,094
„ IV.	1,220	1,238	1,309	1,207	1,235	1,272	1,247	0,343	1,089

Hier kann wegen der Abweichung in den Orientirungen aus den an den vier Prismen bestimmten Grössen

$$C_4 = \frac{\omega_x^2 - \omega_y^2}{pv^2} \text{ und } C_5 = \frac{\omega_L^2 - \omega_D^2}{pv^2}$$

nicht das arithmetische Mittel genommen werden, sondern sie müssen jede besonders berechnet werden.

Die Schwingungsrichtungen der in der Richtung von D (Z-Axe) durch die Prismen (3) hindurchgehenden Wellen fallen nicht genau mit der Druckrichtung (L) und der zu ihr senkrechten zusammen, aber diese Abweichung ist so klein, dass sie die Compensatorbeobachtungen nicht beeinträchtigte. Die genannte Abweichung der Schwingungsrichtungen wurde auch (durch Einstellung der Nicols auf das Maximum der Dunkelheit) gemessen; die Resultate folgen hier.

Beobachtungen der Schwingungsrichtungen an den Prismen (3).

Die erste und zweite Columne geben die mittleren beobachteten Stellungen α' und α'' des Polarisators bei zwei Stellungen des comprimirten Prismas, deren eine durch eine Drehung von 180° um die Verticalaxe (L) aus der anderen hervorging; die letzte Columne enthält die daraus im Mittel sich ergebende Abweichung der einen Schwingungsrichtung (X-Axe) von der Druckrichtung gegen die nächstliegende Würfelnormale hin, also den im I. Theile mit Φ bezeichneten Winkel.

	α'		α''		Φ	
Prisma I.	1,4°;	91,3°	351,2°;	81,5°	5°	0′
„ II.	1,3	91,2	351,1	81,2	5	4
„ III.	0,9	91,1	350,6	80,7	5	11
„ IV.	1,3	91,2	351,5	81,4	4	54

Die Unsicherheit der einzelnen Einstellungen betrug bis zu 1° und darüber, weil die Steinsalzprismen nicht völlig

homogen waren, sondern im undeformirten Zustande von doppeltbrechenden Streifen durchzogen erschienen (vgl. die Anmerkung).

Berechnung der Constanten a und b und Prüfung der Theorie.

Zur Berechnung der Constanten a, b sollen nur die oben gefundenen Grössen C_1, C_2, C_3 verwendet werden, weil deren Bestimmung am sichersten war. Dieselben sind aus gleich vielen Beobachtungen abgeleitet und also bei der Constantenberechnung (nach der Methode der kleinsten Quadrate) mit gleichem Gewicht in Rechnung zu bringen. Nach den Formeln (4) ist:

$$C_1 = -\frac{a}{v^2}, \quad C_2 = -\frac{b}{v^2}, \quad C_3 = -\frac{a+b}{2v^2};$$

daher findet man:

$$\frac{a}{v^2} = -\frac{5C_1 - C_2 + 2C_3}{6}, \quad \frac{b}{v^2} = -\frac{5C_2 - C_1 + 2C_3}{6}$$

und nach Einsetzung der oben angegebenen Werthe für C_1, C_2 und C_3:

$$\frac{a}{v^2} = \frac{1}{v^2}(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) = -1{,}183 \cdot 10^{-8},$$

$$\frac{b}{v^2} = \frac{1}{v^2} a_{44} s_{44} = -0{,}833 \cdot 10^{-8}.$$

Hieraus ergeben sich unter Benutzung von $s_{11} - s_{12} = 28{,}98 \cdot 10^{-8}$ und $s_{44} = 77{,}29 \cdot 10^{-8}$[1]) die Werthe:

$$a_{11} - a_{12} = -0{,}0408 \cdot v^2, \quad a_{44} = -0{,}0108 \cdot v^2.$$

Die Relation $a_{11} - a_{12} = 2a_{44}$, welche für isotrope Körper gilt, ist also auch nicht annähernd erfüllt. Wenn ein Steinsalzkrystall eine bestimmte Dehnung einmal in der Richtung einer Würfelnormale, zweitens in der Richtung einer Octaëdernormale erfährt, so ist die dadurch erzeugte Doppelbrechung im ersten Falle beinahe *doppelt so stark* als im zweiten. Dem absoluten Werthe nach ist $a_{11} - a_{12}$ nur etwa halb so gross wie bei Glas.

Die aus obigen Werthen von a und b rückwärts berechneten Grössen C_1, C_2, C_3 stimmen mit den direct aus

1) Nach W. Voigt, Wied. Ann. 35. p. 654. 1888.

den Beobachtungen erhaltenen sehr gut überein, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt:

	$C_1 \cdot 10^8$	$C_2 \cdot 10^8$	$C_3 \cdot 10^8$
Beobachtet	1,185	0,835	1,005
Berechnet	1,183	0,833	1,008

Die Beobachtungen an den Prismen der Gattung (3) können zur weiteren Prüfung der Theorie dienen. Es ist nach Gl. (4):

$$C_4 = \frac{\omega_x^2 - \omega_y^2}{pv^2} = -\frac{1}{v^2}\sqrt{a^2\cos^2 2\varphi + b^2 \sin^2 2\varphi};$$

ferner ist:

$$\begin{aligned}\omega_D^2 - \omega_L^2 &= \omega_z^2 - \omega_x^2\cos^2(\varphi - \psi) - \omega_y^2 \sin^2(\varphi - \psi)\\ &= (\omega_z^2 - \omega_x^2)\cos^2(\varphi - \psi) + (\omega_z^2 - \omega_y^2)\sin^2(\varphi - \psi)\\ &= \tfrac{1}{2}p\{a + \cos 2(\varphi - \psi)\cdot\sqrt{a^2\cos^2 2\varphi + b^2\sin^2 2\varphi}\},\end{aligned}$$

oder, da

$$\cos 2(\varphi - \psi) = \frac{\cos 2\varphi}{\sqrt{1 + \left(\frac{b}{a}\operatorname{tg} 2\varphi\right)^2}} + \frac{\sin 2\varphi \cdot \frac{b}{a}\operatorname{tg} 2\varphi}{\sqrt{1 + \left(\frac{b}{a}\operatorname{tg} 2\varphi\right)^2}}$$

$$= \frac{a\cos^2 2\varphi + b\sin^2 2\varphi}{\sqrt{a^2\cos^2 2\varphi + b^2\sin^2 2\varphi}} \quad \text{ist,}$$

$$\omega_D^2 - \omega_L^2 = \tfrac{1}{2}p\{a + a\cos^2 2\varphi + b\sin^2 2\varphi\},$$

$$C_5 = -\frac{1}{v^2}\left\{\frac{a}{2} + \frac{a\cos^2 2\varphi + b\sin^2 2\varphi}{2}\right\}.$$

Endlich ist nach Formel (3):

$$\Phi = \varphi - \psi = \varphi - \tfrac{1}{2}\operatorname{arctg}\left(\frac{b}{a}\operatorname{tg} 2\varphi\right).$$

Setzt man in diese Formeln die oben angegebenen für die 4 Prismen der Gattung (3) geltenden Winkel φ ein, so erhält man die in der folgenden Tabelle mit den beobachteten zusammengestellten Werthe von C_4, C_5 und Φ.

		Pr. I.	II	III	IV
$C_4 \cdot 10^8$	ber	1,042	0,998	1,031	0,987
	beob.	1,037	1,003	1,015	1,020
$C_5 \cdot 10^8$	ber.	1,106	1,034	1,100	1,078
	beob.	1,081	1,110	1,094	1,089
Φ	ber.	4°49′	5°0′	4°54′	5°0′
	beob.	5 0	5 4	5 11	4 54

Die Uebereinstimmung ist hier zum Theil weniger gut, was unter anderem darin seinen Grund haben mag, dass hier eine geringe Abweichung der Druckrichtung von der Richtung L schon beträchtlichen Einfluss auf die relativen Verzögerungen hat. Doch übersteigen die Abweichungen nicht die Grenzen der Beobachtungsfehler.

Um zu ermitteln, in welcher Weise die Constanten a und b von der Wellenlänge abhängen, wurden einige Reihen von Compensatorbeobachtungen an je einem Prisma der Gattung (1) und (2) in der Weise angestellt, dass mittelst eines Glasprismas mit horizontaler brechender Kante (— es wurde ein Prisma à vision directe mit sehr starker Dispersion benutzt —) ein Spectrum auf den verticalen Spalt des Compensators geworfen wurde. Die Verschiebung des Streifens wurde, wie gewöhnlich, an einer durch einen horizontalen feinen Draht fixirten Stelle des Spaltes gemessen und die entsprechende Wellenlänge dadurch ermittelt, dass die Compensatorschraube soweit gedreht wurde, bis der nächste dunkle Streifen an der fixirten Stelle erschien; denn die hierzu erforderliche Anzahl von Umdrehungen ist proportional der Wellenlänge. Das Spectrum konnte vertical verschoben werden, sodass nacheinander verschiedene Farben auf die bezeichnete Stelle fielen. Es ergab sich in beiden Fällen eine deutliche Zunahme der Streifenverschiebung Δ' nach dem brechbareren Ende des Spectrums hin; allein ein Theil dieser Zunahme rührt von der Dispersion her, da Δ' proportional mit n^3 ist. Bei Berücksichtigung der von Hrn. Stefan[1]) bestimmten Werthe von n fand sich nur eine geringe Zunahme der Constanten a und b mit abnehmender Wellenlänge, bei a etwa um 5 Proc., bei b um höchstens 3 Proc. für das Intervall von der Linie B bis F. Doch sind diese Zahlenwerthe unsicher wegen zu geringer Anzahl der Beobachtungen.

Messungen der absoluten Verzögerungen.

Die Steinsalzprismen, welche zu den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen dienten, hatten sämmtlich nicht hinreichend genau parallele Flächen, um zur Beobachtung der absoluten Verzögerungen nach der bekannten auf der Ver-

1) Stefan, Sitzungsber. der Wien. Acad. **63.** (2). p. 223. 1871.

schiebung von Beugungsstreifen beruhenden Methode brauchbar zu sein. Es wurden daher noch 6 Prismen der Gattung (1) bei Herren Dr. Steeg und Reuter nachbestellt, von denen wenigstens ein Paar recht gute Beugungsstreifen gab. An diesem wurden Beobachtungen nach der früher von mir beschriebenen Methode[1]) angestellt. Dabei wurde theils Sonnenlicht, theils das Licht eines Argandbrenners (welches hierbei als Natriumlicht betrachtet werden kann) benutzt, was zulässig ist, weil das Verhältniss der beiden absoluten Verzögerungen von der Wellenlänge unabhängig ist, sofern man die Dispersion und die Veränderlichkeit von a_{11} und a_{12} mit der Wellenlänge unberücksichtigt lässt; dass diese letztere Veränderlichkeit sehr gering ist, kann man nach den vorhergehenden Resultaten als sehr wahrscheinlich betrachten. Uebrigens ist ja auch die „mittlere Wellenlänge" des Sonnenlichtes ($571 . 10^{-6}$) nur wenig von derjenigen der D-Linie verschieden.

An demjenigen Prisma, welches die besten Beobachtungen gestattete, wurden bei einer Belastung von 1510 g folgende absolute Verzögerungen δ_h und δ_v der vertical, resp. horizontal polarisirten Welle, ausgedrückt in Wellenlängen, gemessen:

	L. Rd.	M.	R. Rd.	Mittel
δ_v	0,123	0,147	0,165	0,145
δ_h	0,166	0,217	0,226	0,203
$\delta_v : \delta_h$	0,740	0,728	0,675	0,714

Hierbei sind die mit Sonnenlicht gemessenen Verzögerungen schon auf Natriumlicht reducirt.

Zwischen den Grössen

$$C_v = \frac{\omega_0^2 - \omega_v^2}{p v^2} = \frac{c}{v^2}, \quad C_h = \frac{\omega_0^2 - \omega_h^2}{p v^2} = \frac{a + c}{v^2}$$

und den Verzögerungen δ_v, δ_h bestehen die Gleichungen:

$$C_v = \frac{2\lambda}{p D^0 n^3} \delta_v - \frac{2(D - D^0)}{p D^0 n^3}(n - 1),$$

$$C_h = \frac{2\lambda}{p D^0 n^3} \delta_h - \frac{2(D - D^0)}{p D^0 n^3}(n - 1),$$

1) F. Pockels, l. c. p. 168.

worin $(D - D^0)/D$ die Querdilatation in der Beobachtungsrichtung, also $= -p s_{12}$ ist. Aus diesen beiden Gleichungen findet sich bei Benutzung obiger Mittelwerthe von δ_v und δ_h:

$$C_v = 1{,}48 \cdot 10^{-8}, \quad C_h = 2{,}68 \cdot 10^{-8}.$$

Zuverlässigere Werthe erhält man aber jedenfalls, wenn man nur das Verhältniss $\delta_v : \delta_h = 0{,}714$ benutzt und die aus den Compensatorbeobachtungen abgeleitete Differenz $C_v - C_h = -1{,}183 \cdot 10^{-8}$ hinzunimmt; mit letzterer stimmt übrigens die Differenz der direct bestimmten Grössen C_v und C_h sehr nahe überein. Man findet auf die angegebene Weise:

$$C_v = 1{,}43 \cdot 10^{-8}, \quad C_h = 2{,}61 \cdot 10^{-8}.$$

Nun war:

$$C_v = \frac{c}{v^2} = \frac{1}{v^2}\{a_{11} s_{12} + a_{12}(s_{11} + s_{12})\} = \frac{1}{v^2}\{(a_{11} - a_{12}) s_{12} + a_{12}(s_{11} + 2 s_{12})\};$$

setzt man hierin $s_{12} = -5{,}165 \cdot 10^{-8}$, $s_{11} + 2 s_{12} = +13{,}49 \cdot 10^{-8}$, $a_{11} - a_{12} = -0{,}0408 \cdot v^2$ ein, so folgt:

$$\underline{a_{12} = +0{,}178 \cdot v^2}, \quad \underline{a_{11} = +0{,}137 \cdot v^2}.$$

Dazu kommt der schon oben gefundene Werth:

$$\underline{a_{44} = -0{,}0108 \cdot v^2}.$$

Es muss jedoch bemerkt werden, dass bei a_{11} und a_{12} die letzte Stelle völlig unsicher ist wegen der ungenauen Bestimmung der absoluten Verzögerungen.

Die Aenderung der Lichtgeschwindigkeit in Steinsalz bei allseitig gleichem Druck ist nach dem Vorhergehenden gegeben durch:

$$\frac{\omega^2 - \omega^{0^2}}{v^2} = \frac{1}{v^2}\frac{a_{11} + 2 a_{12}}{3} \cdot \Delta = +0{,}164 \cdot \Delta,$$

wo Δ die cubische Dilatation bezeichnet; eine gleichförmige Compression bewirkt also eine Abnahme der Lichtgeschwindigkeit, wie zu erwarten war und wie es auch bei Quarz, Flussspath und Glas der Fall ist. Die Aenderung des Brechungscoëfficienten für Na-Licht ist:

$$dn = \frac{n^3}{2}\frac{\omega^{0^2} - \omega^2}{v^2} = -0{,}304 \cdot \Delta.$$

Man kann nun hieraus berechnen, wie sich der Brechungscoëfficient mit der Temperatur (t) ändern würde, wenn die Annahme richtig wäre, dass die optische Wirkung einer

thermischen Dilatation dieselbe ist, wie diejenige der gleich grossen elastischen. Zu diesem Zwecke braucht man nur für Δ das Dreifache des linearen Ausdehnungscoëfficienten γ einzusetzen, welcher für Steinsalz $= 4{,}06 \cdot 10^{-5}$ ist[1]), und erhält:

$$\frac{dn}{dt} = -3{,}72 \cdot 10^{-5}.$$

Directe Bestimmungen von dn/dt liegen für Steinsalz von Hrn. Stefan[2]) vor, welcher gefunden hat:

$$\frac{dn}{dt} = -3{,}73 \cdot 10^{-5}.$$

Hiernach erscheint obige Annahme für Steinsalz völlig zutreffend, wenn auch die Uebereinstimmung der beiden Werthe von dn/dt wohl nur zufällig eine so genaue ist; in der That hat N. Lagerborg[3]) erheblich kleinere Werthe von dn/dt beobachtet, nämlich $-3{,}08 \cdot 10^{-5}$ für 14,5° bis 47°, $-3{,}41 \cdot 10^{-5}$ für 14,5° bis 90,5°, wobei jedoch zu bemerken ist, dass dieselbe auch einen viel kleineren und mit der Temperatur auffallend stark variabelen Ausdehnungscoëfficienten angibt.

Sylvin.

Dimensionen und Orientirungen der benutzten Prismen.

Von der Gattung (1) waren zwei, von den Gattungen (2) und (3) je ein Prisma hergestellt worden. Die Orientirung der Längsaxe L war bei dem Prisma (2) nur um 13′ von der verlangten ($\varphi = 45°$) verschieden; diese Abweichung konnte aus dem beim Steinsalz angeführten Grunde vernachlässigt werden. Für das Prisma (3) fand sich $\varphi = 22° 24'$. Die Querdimensionen waren folgende:

Prisma	(1) I	(1) II	(2)	(3)
B =	3,85	3,86	3,855	3,84
D =	3,73	3,73	3,74	3,72

1) W. Voigt, Wied. Ann. **35.** p. 655. 1888.

2) Stefan, Sitzungsber. der Wien. Acad. **63.** (2). p. 223. 1871. In dieser Arbeit, welche ich bei Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung nicht kannte, ist ein um ca. $^1/_{11}$ kleinerer Werth von dn/dt für Flussspath angegeben, als der von mir dort angeführte, den Dufet gefunden hat.

3) Cf. Referat in der Zeitschr. f. Kryst. **15.** p. 432. 1889.

Beobachtungen der relativen Verzögerungen.

Hier wurden wegen der geringen Anzahl der Prismen je zwei Belastungen $Q_1 = 470{,}59$, $Q = 706$ g angewendet. Da dieselben wegen der Weichheit des Materials nur so klein sein durften, und da Gummiplatten als Zwischenlage dienen mussten, wodurch die Stellung der Prismen sich beim Belasten leicht etwas änderte, so konnte hier nur eine geringere Genauigkeit erreicht werden, als bei den früher untersuchten Substanzen. — Der Brechungscoëfficient n für Na-Licht wurde nach Stefan $= 1{,}490$ gesetzt.

Gattung (1).

Prisma	Belast.	α_1 L. Rd.	α_1 M.	α_1 R. Rd.	α_2 L. Rd.	α_2 M.	α_2 R. Rd.	Δ'	$\overline{\Delta}.10^4$	Δ' ber.
		Beobachtungsrichtung ∥ *D*.								
I.	Q_1	−0,645	−0,580	−0,512	−0,662	−0,606	−0,508	−0,585	−0,483	−0,588
	Q_2	−0,986	−0,862	−0,779	−1,009	−0,872	−0,801	−0,885		−0,882
II.	Q_1	−0,545	−0,548	−0,565	−0,555	−0,566	−0,595	−0,562	−0,460	−0,561
	Q_2	−0,802	−0,838	−0,875	−0,810	−0,817	−0,905	−0,841		−0,841
		Beobachtungsrichtung ∥ *B*.								
I.	Q_1	−0,536	−0,545	−0,553	−0,538	−0,542	−0,562	−0,546	−0,466	−0,551
	Q_2	−0,826	−0,853	−0,822	−0,822	−0,831	−0,827	−0,830		−0,826
II.	Q_1	−0,525	−0,585	−0,571	−0,536	−0,589	−0,548	−0,559	−0,474	−0,559
	Q_2	−0,807	−0,862	−0,854	−0,786	−0,886	−0,842	−0,840		−0,840

Die letzte Columne enthält die aus $\overline{\Delta}$ rückwärts berechneten Werthe von Δ' für die Belastungen Q_1 und Q_2. ($\overline{\Delta}$ ist aus den zwei beobachteten Mittelwerthen von Δ' nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet). Man sieht aus denselben, dass die Annahme der Proportionalität mit dem Drucke auch hier sich vollkommen bestätigt. — Die Grössen Δ sind in der obigen Tabelle alle mit dem negativen Vorzeichen versehen, weil im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Verhalten die senkrecht zur Druckrichtung polarisirte Welle gegen die parallel zu derselben polarisirte verzögert wurde.[1])

Das Gesammtmittel für $\overline{\Delta}$ ist:

$$\overline{\Delta}_1 = -0{,}471 \cdot 10^{-4}.$$

1) Diese Eigenthümlichkeit des Sylvins hat zuerst Hr. Brauns wahrgenommen; cf. Neues Jahrb. f. Min. 1886. 1. p. 232.

Hieraus folgt:

$$C_1 = \frac{\omega_x^2 - \omega_y^2}{pv^2} = -1{,}67 \cdot 10^{-8}.$$

Prisma (2).

Beobachtungsrichtung $\parallel D$.

Bel.	α_1 L. Rd.	α_1 M.	α_1 R. Rd.	α_2 L. Rd.	α_2 M.	α_2 R. Rd.	Mittel Δ'	$\overline{\Delta}_2 \cdot 10^4$	Δ' ber.
Q_1	1,460	1,400	1,458	1,446	1,471	1,473	1,451	+1,19	1,450
Q_2	2,182	2,130	2,185	2,185	2,175	2,188	2,174		2,175

$$C_2 = \frac{\omega_v^2 - \omega_h^2}{pv^2} = +4\,22 \cdot 10^{-8}.$$

Aus den Erörterungen im I. Theile ist ersichtlich, dass in jedem Falle $C_1 = -a/v^2$, $C_2 = -b/v^2$ ist; hier liegt also der dort als vierter besprochene Fall vor. Demnach ist bei Gattung (2) $\omega_v = \omega_y$, $\omega_h = \omega_x$; die y-Axe ist immer die Schwingungs- (Polarisations-) Richtung der langsameren von den beiden parallel Z sich fortpflanzenden Wellen.

Beobachtungsrichtung $\parallel B$.

Bel.	α_1 L. Rd.	α_1 M.	α_1 R. Rd.	α_2 L. Rd.	α_2 M.	α_2 R. Rd.	Δ'	Mittel Δ'	Δ' ber.
Q_1	0,443	0,459	0,405	0,437	0,432	0,407	0,431	0,418	0,417
	0,373	0,402	0,425	0,383	0,392	0,453	0,405		
Q_2	0,659	0,638	0,655	0,632	0,658	0,622	0,644	0,626	0,626
	0,576	0,599	0,635	0,576	0,583	0,676	0,608		

$$\overline{\Delta}_3 = +0{,}354 \cdot 10^{-4}, \quad C_3 = \frac{\omega_y^2 - \omega_z^2}{pv^2} = +1{,}254 \cdot 10^{-8}.$$

Der Streifen des Compensators war hier infolge unregelmässiger ziemlich stark doppeltbrechender Flecke im Prisma mehrfach stark gestört.

Prisma (3).

Beobachtungsrichtung $\parallel D$.

Bel.	α_1 L. Rd.	α_1 M.	α_1 R. Rd.	α_2 L. Rd.	α_2 M.	α_2 R. Rd.	Mittel Δ'	$\Delta_4 \cdot 10^4$	Δ' ber.
Q_1	1,117	1,146	1,147	1,102	1,153	1,140	1,134	0,922	1,121
Q_2	1,677	1,707	1,713	1,607	1,653	1,692	1,675		1,682

$$C_4 = \frac{\omega_y^2 - \omega_x^2}{pv^2} = +3{,}27 \cdot 10^{-8}.$$

Bei diesen Messungen musste, weil die Schwingungsrichtungen im comprimirten Prisma stark von der Druckrichtung und der zu ihr senkrechten abwichen, zwischen Prisma und Compensator eine senkrecht zur optischen Axe geschliffene Quarzplatte eingeschaltet werden, wie es schon bei einigen meiner früheren Beobachtungen geschah.[1])

Beobachtungsrichtung B.

Bel.	α_1			α_2			Δ'	$\Delta_5 \cdot 10^4$
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
Q_2	−0,073	−0,052	−0,068	−0,100	−0,074	−0,081	−0,076	−0,0427

$$C_5 = \frac{{\omega_L}^2 - {\omega_D}^2}{p v^2} = -0{,}152 \cdot 10^{-8}.$$

In dieser Richtung wurde wegen der sehr geringen Grösse der relativen Verzögerung nur bei der einen Belastung Q_2 beobachtet.

Der Sinn der Doppelbrechung war hier wieder anomal.

Bestimmung der Schwingungsrichtungen auf den Würfelflächen des Prismas (3).

Der Winkel Φ zwischen der Druckrichtung und der Schwingungsrichtung der schnelleren Welle (d. i. der X-Axe) wurde im Mittel $= 55^0\,43'$ gefunden; die Einstellung auf grösste Dunkelheit liess sich nur bis auf ca. 1^0 genau ausführen.

Berechnung der Constanten a und b und Prüfung der Theorie.

Da die Messungen am Prisma (2) in der Richtung B aus dem oben angegebenen Grunde und diejenigen an (3) aus demselben wie beim Steinsalz weniger sicher waren, als die übrigen, so sollen sie nicht zur Constantenberechnung benutzt werden. Für dieselben bleiben also nur C_1 und C_2, welche direct die Constanten a, b liefern. Es wird also für Sylvin angenommen:

$$a = +\,1{,}67 \cdot 10^{-8} v^2, \qquad b = -\,4{,}22 \cdot 10^{-8} v^2.$$

Sylvin wird also durch Druck parallel einer Würfelnormale positiv einaxig, durch Druck parallel einer Octaëder-

1) F. Pockels, l. c. p. 285. 380. 384.

normale negativ einaxig, gerade umgekehrt wie Flussspath. Ueber die weiteren Folgen dieses eigenthümlichen Verhältnisses von $a:b$ vergleiche man die Discussion des vierten Falles im I. Theile und die zugehörige Fig. 3. Dass eine Sylvinplatte, durch welche das Licht in der Richtung einer Würfelnormale hindurchgeht, entgegengesetzten Sinn der Doppelbrechung erhält, je nachdem sie parallel einer Würfel- oder einer Rhombendodekaëdernormale gepresst wird, hat zuerst Hr. Brauns beobachtet.[1])

Unter Benutzung der Werthe der Elasticitätsconstanten[2])

$$s_{11} - s_{12} = 28{,}1 \,.\, 10^{-8}, \quad s_{44} = 153{,}0 \,.\, 10^{-8}$$

erhält man für die optischen Constanten $a_{11} - a_{12}$ und a_{44} des Sylvins die Werthe:

$$a_{11} - a_{12} = + 0{,}0595\, v^2, \quad a_{44} = - 0{,}0276 \,.\, v^2,$$

welche von denjenigen des Steinsalzes ganz und gar verschieden sind und noch viel weiter, als letztere, davon entfernt sind, die für isotrope Körper gültige Relation zu erfüllen, da sie entgegengesetztes Vorzeichen haben. Zum Vergleich seien hier noch einmal die von mir für Flussspath gefundenen Constanten angeführt; dieselben waren:

$$a_{11} - a_{12} = - 0{,}172 \,.\, v^2, \quad a_{44} = + 0{,}0236\, v^2.$$

Nun sind noch die Grössen C_3, C_4, C_5 und Φ aus den obigen Werthen von a und b zu berechnen und mit den beobachteten Werthen zu vergleichen. Es ist:

$$C_3 = - \frac{a+b}{2v^2}, \qquad C_4 = - \sqrt{\left(\frac{a}{v^2}\right)^2 \cos^2 2\varphi + \left(\frac{b}{v^2}\right)^2 \sin^2 2\varphi},$$

$$C_5 = - \frac{1}{v^2}\left\{\frac{a}{2} + \frac{a\cos^2 2\varphi + b \sin^2 2\varphi}{2}\right\}; \quad \Phi = \varphi - \tfrac{1}{2}\operatorname{arctg}\left(\frac{b}{a}\operatorname{tg} 2\varphi\right),$$

worin $\varphi = 22^0\,24'$ zu setzen ist. Man erhält hieraus die in der ersten Zeile nachstehender Tabelle angegebenen Werthe.

	$C_3 \,.\, 10^8$	$C_4 \,.\, 10^8$	$C_5 \,.\, 10^8$	Φ
Berechnet	+1,275	+3,205	−0,208	56° 32′
Beobachtet	+1,254	+3,27	−0,152	55 43

1) Brauns, Neues Jahrb. f. Min. 1887. **1.** p. 53.
2) W. Voigt, Wied. Ann. **35.** p. 659. 1888.

Die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werthen liegen auch hier durchweg innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. — Hinsichtlich der Abhängigkeit der Constanten a und b von der Wellenlänge ergab sich, dass für das Intervall von der Linie C bis F mit wachsender Wellenlänge a beträchtlich (um ca. 9 Proc.) und $-b$ sehr wenig (um ca. $1^1/_2$ Proc.) abnimmt.

Zur Beobachtung der absoluten Verzögerungen waren die Prismen nicht genügend planparallel. — Nimmt man an, es sei beim Sylvin, ebenso wie beim Steinsalz, die Aenderung des Brechungscoëfficienten bei Erwärmung identisch mit der durch die entsprechende elastische Dilatation erzeugten, so kann man mit Hülfe des von Hrn. Stefan[1]) bestimmten Werthes:

$$\frac{dn}{dt} = -3{,}5 \cdot 10^{-5}$$

und des Ausdehnungscoëfficienten $\gamma = 3{,}71 \cdot 10^{-5}$ [2]) die Constanten a_{11} und a_{12} berechnen und findet:

$$a_{11} = +0{,}229 \cdot v^2, \quad a_{12} = +0{,}170 \cdot v^2;$$

diese Zahlen werden also den wahren vermuthlich ziemlich nahe kommen.

Anmerkung über die optischen Anomalieen der untersuchten Steinsalz- und Sylvinprismen.

Aehnlich wie beim Flussspath[3]) zeigten sich auch hier von vornherein doppeltbrechende, parallel ihrer Längsrichtung auslöschende Streifen, nur mit dem Unterschiede, dass dieselben beim Steinsalz und Sylvin parallel den Rhombendodekaëderflächen verliefen und viel regelmässiger und schärfer ausgebildet waren. Am deutlichsten waren sie in den Prismen der Gattung (1), wo sie als zwei zu einander orthogonale, unter 45° gegen die Kanten geneigte Systeme von feinen Lamellen erschienen, von denen meistens das eine besonders stark ausgebildet war. Die Lamellen desselben Systems waren zu breiteren Streifen von abwechselndem

1) Stefan, l. c. p. 223.
2) W. Voigt, Wied. Ann. 35. p. 660. 1888.
3) F. Pockels, l. c. p. 373.

Sinne der Doppelbrechung gruppirt, die gewöhnlich nach der einen Seite hin allmählich in einander übergingen, nach der anderen scharf begrenzt waren. Wie beim Flussspath, so wurden auch hier durch diese Lamellen die Compensatormessungen nicht beeinträchtigt; störend wirkten aber ausgedehnte verwaschene doppeltbrechende Flecken und Streifen, welche in den Prismen (2) und (3) besonders beim Sylvin vorhanden waren. Die beschriebenen Lamellen, welche am Steinsalz schon von Reusch[1]), am Sylvin von Brauns[2]) beobachtet sind, waren meistens schon vor den Druckversuchen sichtbar, also vielleicht bei der Herstellung der Prismen entstanden; bisweilen wurden sie aber auch bei der ersten Compression zahlreicher und stärker, namentlich wenn zuerst eine Stelle des Querschnittes besonders starken Druck erhielt. Für ihren Zusammenhang mit den Gleitflächen spricht die Thatsache, dass sie sich sehr stark in einem Steinsalzprisma der Gattung (1) ausgebildet hatten, welches sich vor den Versuchen durch zu starke Pressung gleichsam aufgeblättert hatte (durch Spaltung parallel einer verticalen Würfelfläche und Gleiten nach einer Dodekaëderfläche). Jedenfalls hat die Bildung der doppeltbrechenden Lamellen nichts zu thun mit der gleichmässigen Doppelbrechung, welche mit dem Drucke entsteht und verschwindet.

Göttingen, im December 1889.

1) Reusch, Pogg. Ann. **132.** p. 441. 1867.
2) Brauns, Neues Jahrb. für Min. 1886. **1.** p. 224.

XIII. *Zur Geschichte der Lehre vom Sehen; von Eilhard Wiedemann.*

Zwei Hauptansichten waren es, die im Alterthum über den Vorgang des Sehens[1]) bestanden: die eine, von Plato vertretene, lässt von den Augen fühlfädenartige Strahlen ausgehen und die gesehenen Gegenstände gleichsam von ihnen betasten, die andere, von Democrit und Aristoteles verfochtene dagegen von den Gegenständen selbst die Lichtstrahlen aussenden, welche dann die Augen treffen; eine vermittelnde Anschauung lässt, wie Avicenna angibt, Sehstrahlen von dem Auge ausgehen, die sich mit der leuchtenden Luft vereinen, welche dann als Werkzeug dient.

Bekanntlich siegte im Alterthum die erstere Ansicht, Euklid und Ptolemäus nahmen sie an. Den allgemeinsten Ausdruck findet dieselbe in der Schrift: „Liber Ptolomei de Speculis", die aber wahrscheinlichst ein Theil der Katoptrik des Hero ist (284—221 a. C. n.). Der hier zum ersten mal auftretende Satz, dass der Strahl dann bei der Reflexion den kürzesten Weg zurücklegt, wenn Einfallswinkel gleich Reflexionswinkel ist, wird durch die Thatsache begründet, dass die Strahlen vom Auge aus möglichst schnell ihr Ziel zu erreichen suchen.[2]) (Es heisst wörtlich: Propter quam causam in speculis radii *a nobis incidentes* refringuntur et refractiones in angulis equalibus faciunt. Das Wort refringi bedeutet hier, wie sein Analogon im Arabischen, reflectirt werden.) In dieser Schrift werden nicht Brennspiegel behandelt, sondern die Lage von Bildern in gekrümmten Spiegeln untersucht, wenn der Gegenstand verschiedene Lagen hat, ferner Zerrspiegel und derartiges beschrieben.

Die gewöhnliche bisherige Ansicht, wie wir sie in den verschiedensten Geschichten der Physik vertreten finden, war,

1) Die Ansichten der alten Philosophen über unsere Frage sind zusammengestellt bei E. H. von Baumhauer de sententia philosophorum graecorum de visu luminis et coloribus Inaug.-Diss. Trajecti ad Rhenum (Utrecht) 1843.

2) V. Rose, Anecdota graeca et graeco-latina. 2. p. 290 u. 317. 1870.

dass Ibn al Haiṭam[1]) († 1038) der erste gewesen sei, der wieder die richtige Aristotelische Anschauung sich zu eigen gemacht; in der That spricht und begründet dieser arabische Gelehrte auch die Ansicht, dass das Sehen durch Lichtstrahlen geschehe, auf das eingehendste. Indess zeigt ein eingehenderes Studium, dass Ibn al Haiṭam Vorgänger und Zeitgenossen gehabt hat, die dieselbe theilten. Es waren die arabischen Aerzte und Philosophen, die als Nachfolger von Aristoteles und als Mediciner zu der richtigen Ansicht geführt wurden.

Die Anschauungen einiger derselben erlaube ich mir im Folgenden zusammenstellen.

Al Kindî († ca. 873)[2]), der älteste arabische Philosoph, nimmt noch die Ansicht Plato's etc. an, er lässt von den Augen Sehstrahlen ausgehen, die er mit den Lichtstrahlen parallelisirt, er wurde hierzu wohl durch seine Beschäftigung mit Euklid's Optik und mit den Neuplatonikern geführt.

Alle späteren stellen sich dagegen auf den Aristotelischen Standpunkt.

Von Al Fârâbî (870—950) berichtet uns Vincent von Beauvais[3]): „Ueber die Art und Weise des Sehens waren die Meinungen der alten Philosophen verschieden. Ihre Ansichten führt Alpharabius in seiner Schrift über den Sinn und das Wahrgenommene und Avicenna im 6. Buche auf. Alle ausser der Ansicht des Aristoteles widerlegt aber Alpharabius: mit ihm stimmen auch wir überein,

1) Ibn al Haiṭam hat sich nach seiner Autobiographie, welche uns Ibn Abi Useibia mittheilt, sehr speciell mit Aristoteles beschäftigt. Er hat zu dessen Werken eine Reihe von Commentaren verfasst, Auszüge derselben hergestellt, unter welch letzteren er nennt „Auszug aus der Schrift des Aristoteles über die Seele." s. Ibn Abi Useibia ed. Müller 2. p. 52. Z. 6 v. o.

2) Al Kindî hat eine Optik (Kitâb al Manâṭir) verfasst; eine lateinische Uebersetzung unter dem Titel De aspectibus (wie wörtlich das arabische Wort zu übersetzen ist) von Al Kindî findet sich in Basel handschriftlich, derselben sind die obigen Angaben entnommen (Venturi Commentari sopra la storia e le teorie del Ottica I. Bologna 1814. pg. 227). Al Kindî hat übrigens auch eine Schrift über Brennspiegel verfasst, vgl. hierzu Flügel, Al Kindî, Abhandlungen zur Kunde des Morgenlandes 1^2. 1859.

3) Vincentius Bellovacensis. Speculum naturale lib. 25. cap. 43.

nämlich einmal darin, dass die wahrnehmbaren Dinge zu den Sinnen durch ein Medium gelangen: sie sind zuerst in diesem und dann in dem Sinn und ferner darin, dass von den Augen kein Strahl ausgeht."

Rhazes' (Al Râzî † 923 oder 932) Stellung zu der Frage lässt sich bisher nur aus folgendem Büchertitel[1]) mit kurzer Inhaltsangabe, daraus aber ganz deutlich ersehen:

Das Buch darüber, wie man sieht (über die Wieheit „Quiddität" des Sehens); darin ist gezeigt, dass das Sehen nicht durch Strahlen stattfindet, die von dem Auge ausgehen, und er (sc. Rhazes) widerlegt in ihm Probleme aus der Optik des Euklid.

Auch mit der Gestalt und äusseren Beschaffenheit des Auges hat sich Rhazes[2]) beschäftigt.

Avicenna († 1037) hat sich sehr ausführlich über die Lehre vom Sehen in dem Theil seines grossen philosophischen Werkes Al Schafaâ verbreitet, der von den Sinnen handelt[3]), er discutirt die oben erwähnten Ansichten und stellt als allein richtig die Aristotelische hin „sic visio non fit ideo quod radius exeat aliquo modo et occurrat viso (dem Gesehenen), sed quia forma visi (des Gesehenen) pervenit ad visum (Gesicht), translucente reddente ipsam."

Die Schrift enthält auch Untersuchungen über das binoculare Sehen; einer meiner Schüler wird dieselbe gelegentlich herausgeben.

Nach den Schriften der lautren Brüder (Ichwân Al Safâ) (sec. X n. Chr.) geht das Licht von den Körpern aus,

1) s. Ibn Abi Useibia, arabisch herausgeg. von A. Müller, Königsberg i. Pr. 1884. 1. p. 316 Zeile 1 von oben. Der Titel in Wüstenfeld, Geschichte der arabischen Aerzte un Naturforscher, Göttingen, Vandenhoeck u. Ruprecht, 1840, p. 45, Nr. 48, ist hiernach zu berichtigen. Diese Schrift dürfte mit der im Kitâb al Fihrist aufgeführten über die Blicke identisch sein.

2) Kitâb al Fihrist ed. Flügel. 1. p. 299. s. auch l. c. p. 54. Zeile 6 v. u.

3) Von diesem Theil existirt unter dem Titel de anima eine in Pavia von Antonius de Carchano im letzten Jahrzehnt des 15. Jahrhunderts gedruckte Uebersetzung. Dass wirklich die lateinische Uebersetzung dem arabischen Text entspricht, war Hr. Prof. de Goeje so freundlich, durch eine Vergleichung mit einer arabischen Handschrift zu prüfen.

durchdringt die durchsichtigen Körper, nimmt ihre Farben auf und führt diese den Augäpfeln zu, die dann mit deren Farben gefärbt werden. Die andere Ansicht, dass von den Augen Strahlen ausgehen, wird als thöricht verworfen.[1])

Wenn es übrigens bequemer ist, so sprechen die Araber auch noch von Sehstrahlen, so gerade Ibn al Haiṯam in seiner Schrift über die Gestalt (die Configuration) der Welt, die sich an Ptolemäus, wie er selbst sagt, anschliesst. Wo er dort von den Sonnen- und Mondfinsternissen[2]) spricht, sagt er:

Die Strahlen gehen von unseren Augen in Gestalt eines Kegels aus, dessen Spitze im Auge liegt, und dessen Basis die Fläche des angeschauten Körpers bildet. Sehen wir nun zur Zeit einer Finsterniss nach dem Mond, so bilden die Strahlen, welche von unserem Auge ausgehen, einen Kegel, dessen Spitze in unseren Augen liegt und dessen Basis der Mondkörper ist. Wir denken uns die Kegelfläche in gerader Richtung verlängert, bis sie zur Sonne reicht. Fällt der ganze Sonnenkörper innerhalb dieses Kegels, so wird die ganze Sonne von ihm bedeckt, und man sagt, dass die ganze Sonne von ihm verfinstert wird. Fällt aber nur ein Theil des Sonnenkörpers innerhalb dieses Kegels, ein anderer aber ausserhalb desselben, so sagt man, dass von der Sonne nur der Theil verfinstert wird, der im Inneren des Kegels gelegen ist. Wird die ganze Sonne bedeckt, so tritt unmittelbar nach der Bedeckung auch das Wiedererscheinen ein, da der Durchmesser des Strahlenkegels, da, wo er die Sonnensphäre trifft, ebenso gross ist wie der Durchmesser der Sonne; wenn der Mond daher nach der Bedeckung sich zu bewegen beginnt und der Kegel sich bewegt, so erscheint die Sonne.

Gleich darauf spricht Ibn al Haiṯam von den Sonnenfinsternissen und hier betrachtet er die wirklichen Lichtstrahlen, die von dem nicht selbst leuchtenden Mond

1) F. Dietrici, Die Philosophie der Araber im X. Jahrhundert n. Chr. Bd. 2. p. 97—98.

2) Die Schrift steht in derselben Handschrift des India Office, wie die über Brennspiegel. Die angeführte Stelle findet sich p. 110 v., vgl. über die Schrift auch Steinschneider Bulletino von Boncompagni. **14** p. 721—736. 1881; **16.** p. 505—513. 1883.

reflectirt werden, ein deutlicher Beweis dafür, dass er im ersten Fall nur die einfachere Art der Darstellung gewählt hat. Der zweite Passus lautet: Liegen Sonne. Mond und Erde auf derselben geraden Linie, Sonne und Mond aber auf entgegengesetzten Seiten der Erde, so entsteht eine Mondfinsterniss, und zwar weil der Mond nicht selbst leuchtet, sondern sein Licht von dem Sonnenlicht empfängt, Er ist ein glatter Körper. Steht er der Sonne gegenüber, so empfängt er ihr Licht und wird durch dasselbe beleuchtet. Dieses Licht wird von seiner Oberfläche zur Erde reflectirt und durch dasselbe wird der Mond sichtbar. Die Erde ist aber ein dichter Körper, der einen Schatten wirft. Ihr Schatten liegt aber stets auf der von der Sonne abgewendeten Seite. Die Gestalt dieses Schattens ist ein Kegel etc.

Ueber die Berechtigung, an Stelle der Reflexion der Lichtstrahlen die der Sehstrahlen zu setzen (des Blickes), hat sich z. B. Kazwînî[1]) ausgesprochen, der, wie immer, auch hier nur die Ansicht anderer Gelehrten reproducirt: die Reflexion des Blickes kann nicht nach der Reflexion des Lichtes gemessen werden, da diese letztere eine reale Existenz hat, die erstere aber nicht. Nichtsdestoweniger kann sie in unserer Einbildungskraft angenommen werden, da für unseren Zweck (hier die Erklärung der Mondhöfe, Regenbogen etc.) kein Unterschied zwischen beiden Reflexionen vorhanden ist.

Ibn Roschd (Averroes † 1198) sagt übrigens sehr passend in seinem Commentar zu der Meteorologie des Aristoteles[2]) (lib. III. cap. II): Da der mit der Perspective sich Beschäftigende zu demselben Resultat gelangt, mag er die eine oder die andere Anschauung annehmen, und da in der Schrift über die Seele gezeigt ist, dass das Sehen nicht durch Strahlen, die vom Auge ausgehen, geschieht, so ist es passender, dass man in der Perspective nach dieser (d. h. der richtigen) Ansicht verfährt.

1) Kazwînî, Kosmographie. 1. ed. Wüstenfeld, p. 98. Deutsche Uebersetzung von Ethé p. 201.

2) Lateinische Uebersetzung, gedruckt Venedig 1489.

XIV. *Nachtrag zu der Abhandlung: „Ueber die Veränderlichkeit frisch zubereiteter Flüssigkeiten“;* *von Emanuel Pfeiffer.*[1])

In der ebengenannten Arbeit habe ich namentlich die Depressionserscheinungen in der electrischen Leitungsfähigkeit reinen Wassers einer genaueren Untersuchung unterworfen und am Schluss derselben die Meinung ausgesprochen, dass vielleicht das Eindringen von organischen Theilchen aus der Luft in das Wasser die Ursache der Erscheinung bilden könnte, ohne die Bedenken zu verschweigen, welche sich einer derartigen Annahme entgegenstellen.

Nun erschien in der Zeitschrift für physikalische Chemie ein Referat über obige Arbeit von Hrn. W. Ostwald, das mich veranlasst hat, die Angelegenheit nochmals in Angriff zu nehmen. Die dabei erzielten Resultate bilden den Gegenstand der folgenden Mittheilung.

Hr. Ostwald sagt am Schlusse seines Referates: „*Das destillirte Wasser enthält stets, wenn man keine besonderen Maassregeln trifft, Kohlensäure und zwar mehr, als dem Partialdruck derselben in Luft entspricht. Die beschriebenen Verhältnisse entsprechen aber völlig denen, welche durch das Entweichen der überschüssigen Kohlensäure in die Luft eintreten müssen. Auch zeigt Wasser, welches unter Zusatz von Kalk in die Destillirblase erhalten wird, die Abnahme der Leitungsfähigkeit nicht.*“

Hiergegen möchte ich mir folgende Bemerkungen erlauben:

1) Es ist nicht gut einzusehen, wie in das destillirte Wasser solche relativ beträchtliche Mengen von Kohlensäure gelangen können. Ich nehme aus meiner Arbeit[2]) ein Beispiel heraus: Es fiel in fünf Tagen die Leitungsfähigkeit von

1) Pfeiffer, Wied. Ann. 37. p. 539. 1889.
2) Pfeiffer, l. c. p. 553.

1,52 bis 1,00; also um $^1/_3$ des ganzen Werthes! Bedenkt man die minimale Leitungsfähigkeit der in Wasser gelösten Kohlensäure[1]), so wären die abgegebenen Kohlensäurequantitäten geradezu enorm. Am besten ersieht man dies aus einem anderen Beispiel der Abhandlung[2]): Zu 3 l Wasser, die in einer 6 Literflasche aufbewahrt wurden, wurden dadurch kleine Mengen Kohlensäure zugegeben, dass das lange Gasentbindungsrohr des Kohlensäureapparates so lange in den Luftraum der Flasche hineingehalten wurde, bis eine bestimmte Zahl von Gasblasen in der letzten Waschflasche aufgestiegen waren. Nach der jedesmaligen Zugabe wurde das Gefäss verschlossen und genügend lang geschüttelt, um Sättigung des Wassers mit CO_2 unter dem jeweiligen Druck zu erzielen. Es liegt in der Natur der Versuchsanordnung, dass nicht die ganze zugegebene Gasmenge, wohl aber weit über die Hälfte derselben vom Wasser aufgenommen wurde. Nach ungefährer Schätzung entsprechen den im ganzen zugegebenen 70 Gasblasen 18 ccm CO_2; davon seien absorbirt ca. 10 ccm; dieser Gasmenge entspricht eine Zunahme der Leitungsfähigkeit von $\lambda = 1{,}10$ bis $\lambda = 1{,}21$; *also müssten bei der obigen Depression von* $\lambda = 1{,}52$ *bis* $\lambda_1 = 1{,}00$ *von 3 l Wasser ca. 50 ccm Kohlensäure abgegeben worden sein.* Wie solche Mengen Kohlensäure in destillirtem Wasser auftreten können, ist mir nicht klar, wenigstens bei meinen Versuchen ist ihre Existenz unmöglich.

2) Hr. Ostwald behauptet, dass die von mir gefundenen Thatsachen „völlig denen entsprechen, welche durch das Austreten der überschüssigen Kohlensäure in die Luft eintreten müssen". Ich finde aber, dass mindestens ebenso viele dagegen als dafür sprechen. So constatirte ich z. B. regelmässig, dass, wenn frisch destillirtes Wasser mit der im Gefäss eingesperrten Luft lange geschüttelt wird, von zwei vor und nach dem Schütteln entnommenen Proben die erstere stets bedeutend kleinere Depressionen aufweist.[3]) Nach obiger Annahme müsste, da Schütteln zu den besten Mitteln ge-

1) Pfeiffer, Wied. Ann. **23.** p. 625. 1884.
2) Pfeiffer, l. c. p. 559.
3) Pfeiffer, l. c. p. 552.

hört, um überschüssige Gase zu entfernen, das Gegentheil eintreten.

Bei einem anderen Versuch[1]) wurde frisch destillirtes Wasser in zwei grossen, halbgefüllten Flaschen vertheilt; die eine hermetisch verschlossen, die andere mit Fliesspapier zugebunden. In der ersten zeigt sich nach einer Woche keine Spur von Depression, in der zweiten ist die Depression vollendet. Aber auch in der ersten müsste nach obiger Annahme eine Depression auftreten; denn auch hier ist der Kohlensäure zum Entweichen in den Luftraum Gelegenheit geboten. Es müsste soviel Gas austreten, bis sein Druck im abgesperrten Luftraum dem Sättigungsdruck der noch im Wasser vorhandenen Kohlensäure an Grösse gleich geworden wäre. Eine approximative Berechnung lehrt, dass hier die Depression die Hälfte von der anderen sein müsste, was mir unmöglich hätte entgehen können.

Man sieht also, dass der von mir aufgestellte Satz (p. 549): *„Die Depressionen treten nur ein, wenn das frisch destillirte Wasser mit der freien Atmosphäre im Contact ist; dagegen kann man sie so lang hintanhalten, als dasselbe entweder ganz von der Luft abgeschlossen ist, oder mit einer abgesperrten, gereinigten Luftmenge in Berührung steht“* und die Annahme des Hrn. Ostwald nicht miteinander in Einklang stehen.

3) Wegen der Wichtigkeit der Frage für eine mich gegenwärtig beschäftigende Arbeit hielt ich es aber doch für wünschenswerth, die schliessliche Behauptung des Hrn. Ostwald zu prüfen, dass nämlich durch Zusatz von Kalk in die Destillirblase das erzielte destillirte Wasser die Abnahme der Leitungsfähigkeit nicht zeigt. Man hätte dann ausser der von mir angegebenen Methode, sich von den lästigen Depressionserscheinungen zu befreien, noch eine neue, in manchen Fällen vielleicht bequemere.

Wenn ich die erwähnte Massregel richtig verstehe, so hat der zugesetzte Kalk lediglich den Zweck, die im Wasser vorhandene Kohlensäure zu binden. Da Aetzbaryt die gleiche

1) Pfeiffer, l. c. p. 550.

Wirkung hat, so muss auch mit Zusätzen dieses Körpers die gleiche Wirkung erzielt werden.

Ich habe nun eine Anzahl von Versuchen mit wechselnden Mengen von zugesetztem Aetzbaryt ausgeführt und gebe die Resultate in der folgenden Tabelle. In ihrer ersten Columne enthält sie die aufeinander folgenden Destillationen nummerirt; in der zweiten stehen die Zusätze von (krystallwasserhaltigem) Aetzbaryt in Grammen in die Destillirblase; letztere fasste etwa 6 l; von diesen liess man 1 l unbenutzt ablaufen, während die folgenden 3 l in einer grossen Glasflasche aufgefangen wurden. Hiervon wurden jedesmal drei Proben in kleine Porcellancylinder gegossen, die durch aufgeschliffene Glasdeckel verschlossen waren. Alle drei kamen in das gleiche, durch circulirendes Brunnenwasser hergestellte Wasserbad. Im ersten wurden die einzusetzenden Electroden abgespült, in den beiden anderen wurden die sich controllirenden Parallelversuche ausgeführt; hierauf beziehen sich die Rubriken 3 und 4. Jede beider Rubriken enthält vier Unterabtheilungen, die erste für die Zeit z der Ablesung, die zweite für die Leitungsfähigkeit λ des Wassers, die dritte die Temperatur t des Bades; in der vierten sind die Zunahmen Δ_h von λ pro Stunde berechnet, natürlich mit Reduction beider λ auf gleiche Temperatur.

Bei jeder Destillation mit Zusatz von Aetzbaryt überzeugte ich mich durch Anwendung von Curcumapapier, dass *das Wasser in der Destillirblase vor und nach der Destillation freie Basis enthielt.* Ferner wartete ich nicht den Ablauf der ganzen Depression ab, sondern nahm meist nur einen Tag, da die entsprechenden Δ_h ja ein genügendes Bild von der auftretenden Depression gaben.

Nr. der Destillat.	Zusatz v. Aetzbaryt	Porcellancylinder I				Porcellancylinder II			
		z	λ	t	$\Delta_h \cdot 10^4$	z	λ	t	$\Delta_h \cdot 10^4$
1.	1 g	19. Jan. $11^h 34$	1,749	$10^0 44$	−98	19. Jan. $11^h 27$	1,831	$10^0 52$	−93
		20. „ 10 36	1,533	10 62	−49	20. „ 10 32	1,623	10 65	−43
		21. „ 10 58	1,411	10 56	−27	21. „ 10 54	1,516	10 58	−31
		22. „ 9 46	1,363	10 89		22. „ 9 42	1,456	10 83	

Nr. der Destillat.	Zusatz v. Aetzbaryt	Porcellancylinder I				Porcellancylinder II			
		z	λ	t	$\Delta_h \cdot 10^4$	z	λ	t	$\Delta_h \cdot 10^4$
2.	4 g	23. Jan. 1h45	9,136	10°62	−24	23. Jan. 1h50	9,152	10°64	−33
		24. „ 10 37	9,086	10 62		24. „ 10 44	9,084	10 65	
		25. „ 9 39	9,041	10 51	− 6	25. „ 9 44	9,058	10 52	+ 5
3.	2 g	26. Jan. 2h16	3,759	10°81	+ 2	26. Jan. 2h25	3,784	10°83	+ 1
		27. „ 9 45	3,737	10 61		27. „ 9 50	3,766	10 66	
		28. „ 10 24	3,752	10 73	− 1	28. „ 10 34	3,790	10 76	+ 4
4.	0 g	29. Jan. 6h 1	1,432	10°90	−47	29. Jan. 6h 6	1,388	10°92	−32
		30. „ 10 58	1,351	10 80		30. „ 11 3	1,328	10 80	
		31. „ 11 18	1,284	10 61	−24	31. „ 11 21	1,261	10 60	−24
5.	1 g	1. Feb. 2h19	2,995	10°78	− 4	1. Feb. 2h26	2,998	10°79	+ 2
		2. „ 10 21	2,999	10 89		2. „ 10 26	3,010	10 88	
6.	0 g	3. Feb. 3h21	1,117	10°01	−27	3. Feb. 3h26	1,120	10°02	−29
		4. „ 7 51	1,083	10 31		4. „ 7 55	1,082	10 30	
7.	0 g	4. Feb. 3h35	0,930	10°22	− 25	4. Feb. 3h41	0,932	10°21	−21
		5. „ 7 46	0,885	10 04		5. „ 7 50	0,895	10 07	
8.	½ g	5. Feb. 3h40	1,833	10°23	−35	5. Feb. 3h46	1,821	10°24	−40
		6. „ 8 22	1,771	10 16		6. „ 8 32	1,754	10 23	
9.	0 g	6. Februar. Diese Destillation dient nur zum Reinigen des Destillirapparates.							
10.	0 g	7. Feb. 3h40	1,024	10°40	−42	7. Feb. 3h48	0,968	10°38	−41
		8. „ 7 46	0,954	10 30		8. „ 7 51	0,902	10 32	

Betrachtet man die Tabelle, so zeigt Nr. 1, dass die Zugaben freier Basis die Depression nicht blos nicht verschwinden, sondern sogar sehr stark ausgeprägt hervortreten lässt. Nr. 2 zeigt trotz der sehr starken Dosis und trotz des sehr unreinen Destillates noch immer deutlich die Depression. Endlich bei Nr. 3 ist die Depression verschwunden, was nicht verwundern kann, da nunmehr offenbar merkliche Mengen freier Basis bereits im Destillat auftreten, welche nach meinen früheren Angaben die Depression vernichten.

Auch Nr. 4 und 5 leiden unter der basischen Verunreinigung des ganzen Destillirapparates; denn bei 4 treten schwache, bei 5 fast keine Depressionen auf. Durch die Destillationen 6 und 7 ohne Zusatz suchte ich den Apparat wieder möglichst zu reinigen. Bei 8 steigt dann trotz der basischen Zugabe die Depression von 23 auf 38; *ein schlagender Beweis, dass durch Zugabe freier Basis das Verschwinden der Depression nicht erzielt werden kann.* Trotz der Reinigungsdestillation Nr. 9 erreichen die Depressionen bei Nr. 10 keinen merklich höheren Werth, als sie schon bei Nr. 8 besassen.

Ich kann mich also den anfangs citirten Behauptungen des Hrn. Ostwald nicht anschliessen.

München, im Februar 1890.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1890. ANNALEN № 4.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXIX.

I. *Bestimmung der optischen Constanten der Metalle; von P. Drude.*

Inhalt. Einleitung. — § 1. Verschiedene Methoden zur Bestimmung der optischen Constanten der Metalle. — § 2. Die Wirkung von Oberflächenschichten. — § 3. Die Wirkung von unvollkommener Politur. § 4. Die Erreichung des normalen Zustandes eines Metallspiegels. — § 5. Günstigste Anstellung der Beobachtungen. — § 6. Beobachtungen. I. Die Constanten der Metalle für Natriumlicht. II. Die Dispersion der Metalle. III. Die Abhängigkeit der optischen Constanten von der Temperatur. IV. Beobachtungen der Metallreflexion in verschiedenen Flüssigkeiten. — § 7. Vergleich zwischen den mitgetheilten und früheren Beobachtungen. — § 8. Prüfung des Kundt'schen Gesetzes und der electromagnetischen Lichttheorie.

Seit Brewster haben zahlreiche Physiker die optischen Eigenschaften der Metalle zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht. Dieselben haben meist dazu gedient, die für die Metalloptik aufgestellten Theorien zu prüfen. Alle Theorien nehmen an, dass ein Metall zwei ihm individuelle optische Constanten besitze. Aus zwei voneinander unabhängigen Beobachtungen müssen sich also alle anderen, die sich auf ein und dasselbe Stück Metall beziehen, berechnen lassen.

Die Beobachtungen bezogen sich meist auf das von Metallen reflectirte Licht. Dass die Abhängigkeit der Eigenschaften desselben vom Einfallswinkel durch die Cauchy'schen Formeln sehr genau dargestellt werden, hat schon Jamin[1])

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. 19. p. 296. 1847; 22. p. 311. 1848.

constatirt. Dasselbe leisten die Voigt'sche und die electromagnetische Lichttheorie. Denn erstere liefert, wie ich [1]) früher gezeigt habe, mit den Cauchy'schen identische Formeln, und von letzterer hat Hr. Koláček [2]) die Uebereinstimmung mit der Voigt'schen, von rein mechanischen Principien ausgehenden Theorie erwiesen.

Die Bestätigung der Theorien ist durch Beobachtungen von den Herren Quincke [3]), Wernicke [4]) und Kundt [5]) erweitert worden, indem sie zeigen, dass die Werthe für Absorption und Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit, die durch directe Beobachtungen im durchgehenden Lichte gewonnen sind, mit den Werthen übereinstimmen, welche die Theorie aus den Erscheinungen im reflectirten Lichte berechnet.

Während so die bisher angestellten Untersuchungen der Theorie befriedigende Stütze gegeben haben, liefern sie doch in rein physikalischer Hinsicht noch wenig genauere Kenntniss von den eigentlichen Werthen der optischen Constanten der Metalle. Denn die von den verschiedenen Beobachtern bei denselben Metallen erhaltenen Resultate, ja sogar die von demselben Beobachter an verschiedenen Stücken desselben Metalls gewonnenen Resultate weichen so untereinander ab, dass man eine Erklärung für diese Differenzen eher in verschiedenen Bedingungen des Experiments, als in einer wirklich verschiedenen physikalischen Natur der untersuchten Metalle suchen wird.

Gerade in der jetzigen Zeit, wo sich mehrere Vorstellungen gebildet haben, nach denen zwischen den optischen und anderen physikalischen Eigenschaften der Metalle ein Zusammenhang bestehen soll, muss eine genauere Kenntniss der ersteren wünschenswerth erscheinen.

Es ist nun der Zweck des Folgenden, zu untersuchen, ob wirklich die optischen Constanten der Metalle durch Nebenbedingungen, wie Art der Herstellung, verschiedene Härte, chemische Verunreinigung etc., stark modificirt werden

1) P. Drude, Wied. Ann. **35**. p. 508. 1888.
2) F. Koláček, Wied. Ann. **34**. p. 673. 1888.
3) Q. Quincke, Berl. Ber. 1863. p. 115.
4) W. Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 65. 1878.
5) A. Kundt, Wied. Ann. **34**. p. 469. 1888.

und zwischen weiten Grenzen variiren, oder ob sich letztere enger ziehen lassen und man eine Vorstellung von ihrem eigentlichen Werthe erlangen kann.

§ 1. Verschiedene Methoden zur Bestimmung der optischen Constanten der Metalle.

Man kann die Methoden in zwei Classen theilen, jenachdem sie Beobachtungen an dicken Metallschichten im reflectirten Lichte, oder an dünnen im durchgehenden erfordern. Erstere Classe bezieht sich auf Messungen 1) der relativen Phasenverzögerung und des relativen Amplitudenverhältnisses, 2) der absoluten reflectirten Intensitäten, 3) der absoluten absorbirten Intensitäten (durch Beobachtung der Erwärmung eines Spiegels), 4) der absoluten Phasenverzögerung des reflectirten Lichtes. Letztere Messung ist sehr schwierig und kaum von störenden Nebenumständen zu befreien. Auf sie soll daher nicht näher eingegangen werden. Durch die zweite und dritte Messung, welch' letztere bis jetzt sehr wenig angewandt ist, kann man nur eine Combination der beiden optischen Constanten des untersuchten Metalls mit Genauigkeit erhalten, durch die erste Messung werden beide Constanten gewonnen.

Die zweite Classe bestimmt:

1) den Absorptionscoëfficienten eines Metalls durch Messung der Absorption des Lichtes in einer dünnen Metallschicht (Wernicke),

2) den Brechungsexponenten a. durch Ablenkung des Lichtstrahls durch ein Metallprisma (Kundt), b. durch Verschiebung der Interferenzstreifen eines Jamin'schen Compensators bei theilweisem Durchgange des Lichtes durch eine planparallele Metallschicht (Quincke).

3) Man kann durch Messung des relativen Amplitudenverhältnisses und der relativen Phasenverzögerung des durch eine dünne Metallschicht hindurch gegangenen Lichtes beide Constanten berechnen. Die hierzu nothwendigen Formeln, die bis jetzt noch fehlten, will ich hier nicht mittheilen, sondern bemerke nur, dass die einzigen Beobachtungen dieser Art, welche von Hrn. Quincke (l. c.) herrühren, noch nicht

constatirt. Dasselbe leisten die Voigt'sche und die electromagnetische Lichttheorie. Denn erstere liefert, wie ich[1]) früher gezeigt habe, mit den Cauchy'schen identische Formeln, und von letzterer hat Hr. Koláček[2]) die Uebereinstimmung mit der Voigt'schen, von rein mechanischen Principien ausgehenden Theorie erwiesen.

Die Bestätigung der Theorien ist durch Beobachtungen von den Herren Quincke[3]), Wernicke[4]) und Kundt[5]) erweitert worden, indem sie zeigen, dass die Werthe für Absorption und Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit, die durch directe Beobachtungen im durchgehenden Lichte gewonnen sind, mit den Werthen übereinstimmen, welche die Theorie aus den Erscheinungen im reflectirten Lichte berechnet.

Während so die bisher angestellten Untersuchungen der Theorie befriedigende Stütze gegeben haben, liefern sie doch in rein physikalischer Hinsicht noch wenig genauere Kenntniss von den eigentlichen Werthen der optischen Constanten der Metalle. Denn die von den verschiedenen Beobachtern bei denselben Metallen erhaltenen Resultate, ja sogar die von demselben Beobachter an verschiedenen Stücken desselben Metalls gewonnenen Resultate weichen so untereinander ab, dass man eine Erklärung für diese Differenzen eher in verschiedenen Bedingungen des Experiments, als in einer wirklich verschiedenen physikalischen Natur der untersuchten Metalle suchen wird.

Gerade in der jetzigen Zeit, wo sich mehrere Vorstellungen gebildet haben, nach denen zwischen den optischen und anderen physikalischen [illegible]nschaften der Metalle ein Zusammenhang bestehe[illegible]ss eine genauere Kenntniss der ersteren wünschen[illegible]heinen.

Es ist nun der Z[illegible]genden, zu untersuchen, ob wirkli[illegible]die opti[illegible]n der Metalle durch Nebenbe[illegible]ı, [illegible]rstellung, verschiedene Härte, [illegible]v. [illegible]stark modificirt werden

1)
2)
3)
4)
5)

und zwischen weiten Grenzen variiren, oder ob sich letztere enger ziehen lassen und man eine Vorstellung von ihrem eigentlichen Werthe erlangen kann.

§ 1. Verschiedene Methoden zur Bestimmung der optischen Constanten der Metalle.

Man kann die Methoden in zwei Classen theilen, jenachdem sie Beobachtungen an dicken Metallschichten im reflectirten Lichte, oder an dünnen im durchgehenden erfordern. Erstere Classe bezieht sich auf Messungen 1) der relativen Phasenverzögerung und des relativen Amplitudenverhältnisses, 2) der absoluten reflectirten Intensitäten, 3) der absoluten absorbirten Intensitäten (durch Beobachtung der Erwärmung eines Spiegels), 4) der absoluten Phasenverzögerung des reflectirten Lichtes. Letztere Messung ist sehr schwierig und kaum von störenden Nebenumständen zu befreien. Auf sie soll daher nicht näher eingegangen werden. Durch die zweite und dritte Messung, welch' letztere bis jetzt sehr wenig angewandt ist, kann man nur eine Combination der beiden optischen Constanten des untersuchten Metalls mit Genauigkeit erhalten, durch die erste Messung werden beide Constanten gewonnen.

Die zweite Classe bestimmt:

1) den Absorptionscoëfficienten eines Metalls durch Messung der Absorption des Lichtes in einer dünnen Metallschicht (Wernicke),

2) den Brechungsexponenten a. durch Ablenkung des Lichtstrahls durch ein Metallprisma (Kundt), b. durch Verschiebu[illegible] Interf[illegible]reifen eines Jamin'schen Compensat[illegible]eilv[illegible]hgange des Lichtes durch eine [illegible] [illegible]incke).

[illegible]ng des relativen Amplituden[illegible]
[illegible]n Phasenverzögerung des durch
[illegible] durch gegangenen Lichtes beide
[illegible]e hierzu nothwendigen Formeln,
will ich hier nicht mittheilen, sondern
für einigen Beobachtungen dieser
[illegible]

eine genügende Genauigkeit besitzen, um daraus die Werthe der Constanten mit einiger Sicherheit berechnen zu können.

Das unter 1) und 2) genannte Verfahren besitzt vor den Reflexionsbeobachtungen den Vortheil, dass die Constanten directer und voneinander unabhängig, jedoch den Nachtheil dass sie als Quotienten zweier kleinen Grössen bestimmt werden. Ausserdem hat überhaupt das Operiren mit dünnen Metallschichten Nachtheile gegenüber den mit massiven. Erstere sind nämlich wohl nie ganz frei von verunreinigenden Oberflächenschichten herzustellen; an chemisch niedergeschlagenem Silber, sowie an anderen electrolytisch niedergeschlagenen Metallen, wie Gold, Silber, Kupfer, Nickel, habe ich dies wenigstens constatiren können. Dieselben wurden frisch aus dem Bade genommen und nach verschiedenen Methoden getrocknet, z. B. an der Luft, oder mit Fliesspapier, oder durch Abspülen mit Alkohol, Aether, Benzol etc. Die verschiedene Concentration und Constitution der Bäder, z. B. ob sie sauer oder alkalisch waren, ferner verschiedene Stromstärke, konnte daran nichts wesentliches ändern. Es ist diese Verunreinigung bei Kupfer begreiflich, da sich ein Kupferstück, schon wenn man es in Wasser taucht und dann trocknet, sehr merkbar mit einer Oberflächenschicht, wahrscheinlich durch Oxydation, überzieht. Bei den edlen Metallen, wie Gold und Silber, muss jene Thatsache eher auffallen. Es ist übrigens eine schon lange in der Technik gemachte Erfahrung, dass bei massiver galvanischer Vergoldung und Versilberung die Kathoden nicht ihren ursprünglichen Metallglanz behalten, sondern sich mit dem sogenannten Sud überziehen. Wenn nun auch dieser in einer für das unbewaffnete Auge sichtbaren Weise erst bei sehr solider Vergoldung, resp. Versilberung auftritt, so habe ich doch auch schon bei sehr dünnen Metallüberzügen durch Beobachtungen mit dem Babinet'schen Compensator deutliche Anzeichen von Verunreinigungen gefunden.

Die Methoden der zweiten Classe sind nun allerdings, abgesehen von der unter 2 b) und 3) angeführten, unter gewissen Bedingungen von den Einflüssen jener Oberflächenschicht frei, die Prismenmethode nämlich dann, wenn die

Oberflächenschicht das Prisma mit constanter Dicke überzieht, und die erste Methode dann, wenn die Oberflächenschicht keinen Einfluss auf die Dickenbestimmung der stark absorbirenden reinen Metallschicht hat. — Indess macht ein anderer Umstand die Beobachtungen an sehr dünnen Metallschichten unsicher. Die optischen Eigenschaften derselben hängen nämlich von der Art der Cohärenz der Metalltheilchen ab, und diese ist bei den verschiedenen Herstellungsarten oft verschieden. So besitzen die durch Zerstäuben einer Electrode hergestellten Metallschichten keinen solchen festen Zusammenhang, als die auf chemischen Wege niedergeschlagenen, und auch letztere sind nicht immer miteinander vergleichbar. Man gewinnt z. B. auf chemischem Wege sehr oft Silberschichten, die mit brauner Farbe durchsichtig sind, anstatt der gewöhnlichen mit blauer Farbe durchsichtigen. Hr. Quincke[1]) gibt an, dass letztere oft von selbst in braun durchsichtiges Silber mit der Zeit übergingen, dass man aber dann durch Drücken mit einem Polirstahl wieder blaues Silber herstellen könne. Letzteres habe einen Brechungsexponenten, der kleiner als 1 sei, das braune Silber hingegen einen solchen, der grösser sei als 1. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass nur dicht cohärente Metallschichten vergleichbare Resultate mit massiven Spiegeln geben, und es ist auch aus theoretischen Gründen sehr wohl vorstellbar, dass ein System von Metalltheilchen, welche in gegenseitigen Abständen, die mit der Wellenlänge des Lichtes commensurabel sind, lagern, wesentlich andere optische Eigenschaften haben können, als eine homogene Schicht. — Wenn auch die verschiedene Farbe des Silbers von einem verschiedenen Anhaften desselben an der Unterlage eventuell erklärbar wäre, so gilt dies jedenfalls nicht für die Verschiedenheit des Brechungsexponenten.

Dieselben beiden Umstände, nämlich verunreinigende Oberflächenschicht und mangelnde Cohärenz wirken auch bei den Reflexionsbeobachtungen störend, nur dass letztere bei massiven Spiegeln nicht im Innern des Metalls, sondern ebenfalls an der Oberfläche ihren Sitz hat und sich dort als

1) G. Quincke, Berl. Ber. 1863. p. 128.

Kratzen oder matter Glanz bemerklich macht. Beide Umstände, von denen der erste bis jetzt sehr wenig, der letztere gar nicht bei den Beobachtungen berücksichtigt ist, werden durch die Politur des Metallspiegels hervorgerufen. Die von mir angestellten Versuche, die sich nur auf das reflectirte Licht beziehen, unterscheiden sich insofern von den früheren, als jene störenden Nebenumstände möglichst vermieden sind. Ehe ich jedoch die Herstellungsweise der Spiegel beschreibe, möchte ich auf die Wirkungsweise jener Störungen bei der Reflexion des Lichtes eingehen, sowohl um erkennen zu lassen, worauf man bei dem Spiegel zu achten hat, als auch um dadurch ältere Beobachtungen mit den meinigen vergleichen zu können.

§ 2. Die Wirkung von Oberflächenschichten.

Ich habe in einer früheren[1]) Abhandlung die Wirkung einer Oberflächenschicht auf das reflectirte Licht für den allgemeinsten Fall nach theoretischen Gesichtspunkten abgeleitet. Hier möge die specielle Voraussetzung gemacht werden, die in praxi stets berechtigt ist, dass das Absorptionsvermögen der Oberflächenschicht gegenüber dem des Metalles zu vernachlässigen sei.

Formel (19) der citirten Abhandlung gibt für das complexe Verhältniss der Amplitude des reflectirten, parallel zur Einfallsebene polarisirten Lichtes zu der des einfallenden die Gleichung:

$$A_0^p = A^p \left(1 - \frac{2i}{\tau}\pi_0 \int_0^L \frac{\alpha_0}{\alpha} \cdot \frac{\alpha - \alpha'}{\alpha_0 - \alpha'} dl\right).$$

Hier bezeichnet A^p den Werth jenes Amplitudenverhältnisses, wie er ohne Oberflächenschicht stattfinden würde, ferner bedeuten α_0, α und α' die optischen Constanten des umgebenden Mediums (der Luft), der Oberflächenschicht und des Metalles. Die beiden ersten sind reell und gleich dem reciproken Quadrat der Brechungsexponenten ($1/n_0^2$ und $1/n_1^2$), α' ist complex $= a + ia'$, wo:

$$a = \frac{1 - \varkappa^2}{n^2(1+\varkappa^2)^2}, \qquad a' = \frac{2\varkappa}{n^2(1+\varkappa^2)^2},$$

1) P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 865. 1889.

und n, resp. $n\varkappa$ Brechungs-, resp. Absorptionscoëfficient des Metalles bedeutet. Ferner ist $\pi_0 = \cos\varphi/\sqrt{\alpha_0}$, wobei φ den Einfallswinkel bezeichnet, $\tau = T/2\pi$, wobei T die Schwingungsdauer des Lichtes ist. L ist die Gesammtdicke der Oberflächenschicht.

Setzt man den Brechungsexponenten des umgebenden Mediums gleich Eins, ferner die Wellenlänge des Lichtes in demselben gleich λ, und ist der Einfallswinkel gleich Null, so wird der obige Ausdruck:

$$A_0^p = A^p \left(1 - \frac{4i\pi}{\lambda}\int_0^L \frac{1-\alpha' n_1^2}{1-\alpha'}\,dl\right).$$

Um das Verhältniss J_0 der Intensität des reflectirten Lichtes zu der des einfallenden zu erhalten, muss A_0^p mit seinem conjugirten Werthe multiplicirt werden. Man erhält so, falls man nach Ausführung der Multiplication im Correctionsgliede α' neben Eins vernachlässigt, was bei allen Metallen statthaft ist[1]):

$$J_0 = J\left(1 - \frac{16\pi}{\lambda}\cdot\frac{\varkappa}{n^2(1+\varkappa^2)^2}\int_0^L (n_1^2 - 1)\,dl\right).$$

Falls also der Brechungsexponent n_1 der Oberflächenschicht überall grösser als Eins ist, was wohl anzunehmen ist, wenn man in Luft beobachtet, so zeigt die Formel, *dass die bei senkrechter Incidenz reflectirte Intensität durch Vorhandensein einer Oberflächenschicht stets verkleinert wird.*

Da die absorbirte Intensität, zur reflectirten addirt, die Zahl 1 ergeben muss, so erkennt man, *dass die absorbirte Intensität durch eine Oberflächenschicht stets vergrössert wird.*

Ich wende mich nun zu dem Einfluss der Oberflächenschicht auf das Verhältniss tg ψ der Amplitude des senkrecht zu der Einfallsebene polarisirten reflectirten Lichtes zu derjenigen des in derselben polarisirten, sowie auf ihre relative Phasenverzögerung Δ. ψ ist der Winkel der wiederhergestellten Polarisation. Bezeichnen Δ' und ψ' die Werthe jener Grössen, wie sie ohne Oberflächenschicht stattfinden würden, so ist nach den Formeln (35) der citirten Abhandlung:

1) P. Drude, l. c. p. 880.

$$2\psi = 2\psi' + \sin 2\psi' \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\cos\varphi \sin^2\varphi\, a'}{(\cos^2\varphi - a)^2 + a'^2} \int_0^L (1 - n_1^2 \cos^2\varphi)\left(1 - \frac{1}{n_1^2}\right) dl,$$

$$\Delta = \Delta' - \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\cos\varphi \sin^2\varphi\, (\cos^2\varphi - a)}{(\cos^2\varphi - a)^2 + a'^2} \int_0^L \left(1 - \frac{1}{n_1^2}\right) dl.^{1})$$

Wie schon dort hervorgehoben, ist die durch die Oberflächenschicht hervorgerufene Aenderung von ψ weit geringer, als von Δ, da a und a' kleine Zahlen sind. Nur in der Nähe des Haupteinfallswinkels erreichen sie die gleiche Grössenordnung. Es ist nun in gewisser Näherung:[2])

$$a = \frac{\cos 4\bar{\psi}}{\sin^2\bar{\varphi}\, \mathrm{tg}^2\bar{\varphi}}, \qquad a' = \frac{\sin 4\bar{\psi}}{\sin^2\bar{\varphi}\, \mathrm{tg}^2\bar{\varphi}},$$

wo $\bar{\varphi}$, resp. $\bar{\psi}$ Haupteinfallswinkel, resp. Hauptazimuth bedeuten. Bei den Metallen ist nun $4\psi > \frac{1}{2}\pi$, es ist also a negativ. *Folglich wird durch die Oberflächenschicht Δ für alle Einfallswinkel verkleinert, ψ für nicht sehr steile Incidenzen vergrössert.* Da die Annahme gemacht ist, dass Δ für $\varphi = \frac{1}{2}\pi$ gleich Null, für $\varphi = 0$ gleich π sei, so folgt: *Eine Oberflächenschicht verkleinert stets den Haupteinfallswinkel und vergrössert stets das Hauptazimuth.* Letztere Vergrösserung ist bei Metallen mit grossem Hauptazimuth (Silber, Gold, Kupfer, Magnesium etc.) stets weit geringer, als die Aenderung von Δ, denn a' wird in diesem Falle klein gegen a.

Um die Grösse zu beurtheilen, um welche sich der Haupteinfallswinkel durch Vorhandensein einer Oberflächenschicht ändert, muss der Differentialquotient von Δ nach φ

1) Aus diesen Formeln ergibt sich der Einfluss der Oberflächenschicht für verschiedene Farben. Abgesehen von der Dispersion des a, a' und n_1 ist derselbe umgekehrt proportional mit der Wellenlänge. Dasselbe findet statt für durchsichtige Medien ($a' = 0$), wo der Einfluss der Oberflächenschicht mit dem sogenannten Ellipticitätscoëfficienten in einfachem Zusammenhang steht. Nach der Vorstellung einer Oberflächenschicht ist also der Ellipticitätscoëfficient umgekehrt proportional mit der Wellenlänge. Dasselbe Resultat hat Potier abgeleitet (Compt. rend. **108.** p. 599. 1889), und es ist durch Beobachtungen von Cornu bestätigt (Compt. rend. **108.** p. 1211. 1889). Die Cauchy'sche Lichttheorie führt zu einem constanten Ellipticitätscoëfficienten.

2) P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 544. 1889.

gebildet werden. Es ist nun[1]) in gewisser, hier stets zulässiger Näherung:

$$\operatorname{tg} \Delta = \operatorname{tg} P \sin Q, \qquad \operatorname{tg} \tfrac{1}{2} P \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi = S,$$

wo Q und S dem Metall individuelle Constanten sind, nämlich $\varkappa = \operatorname{tg} Q$, $S = n\sqrt{1+\varkappa^2}$. Man erhält hieraus durch Differentiation:

$$\frac{1}{\cos^2 \Delta} d\Delta = \frac{\sin Q}{\cos^2 P} dP, \quad \tfrac{1}{2} \frac{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}{\cos^2 \tfrac{1}{2} P} dP + \operatorname{tg} \tfrac{1}{2} P \frac{1+\cos^2 \varphi}{\cos^2 \varphi} d\varphi = 0,$$

d. h. $$\frac{d\Delta}{d\varphi} = -\frac{\sin Q \sin P \cos^2 \Delta}{\sin \varphi \cos \varphi \cos^2 P} (1 + \cos^2 \varphi).$$

Für den Haupteinfallswinkel $\varphi = \overline{\varphi}$ ist nun:

$$\Delta = P = \frac{\pi}{2}, \quad \frac{\cos \Delta}{\cos P} = \frac{1}{\sin Q}, \quad \text{ferner}^2) \quad \sin Q = \frac{n\varkappa}{S},$$

daher: $$\left(\frac{d\Delta}{d\varphi}\right)_{\varphi = \overline{\varphi}} = -\frac{S}{n\varkappa} \cdot \frac{1+\cos^2 \overline{\varphi}}{\sin \overline{\varphi} \cos \overline{\varphi}}.$$

Da nun: $$S = \sin \overline{\varphi} \operatorname{tg} \overline{\varphi},$$

so wird: $$\left(\frac{d\Delta}{d\varphi}\right)_{\varphi = \overline{\varphi}} = -\frac{1}{n\varkappa} \frac{S^2 + \sin^4 \overline{\varphi}}{\sin^2 \overline{\varphi}}.$$

Da $\overline{\varphi}$ stets ein grosser Winkel ist (ca. 75 bis 80°), so kann man setzen:

$$\left(\frac{d\Delta}{d\varphi}\right)_{\varphi = \overline{\varphi}} = -\frac{1+S^2}{n\varkappa}.$$

Ich bemerke, dass diese Formel durch Beobachtungen bestätigt wird.

Um den Einfluss einer Oberflächenschicht besser zu veranschaulichen, mögen zwei numerische Beispiele angeführt werden.

Wir machen die vereinfachende Voraussetzung, die Schicht sei homogen und von der Dicke L und dem Brechungsexponenten n_1. In den Formeln ist vorausgesetzt, dass L gegen λ klein sei, specieller, es ist gesetzt:

$$e^{2\pi i n_1 \cos \varphi' \frac{L}{\lambda}} = 1 + 2\pi i n_1 \cos \varphi' \frac{L}{\lambda},$$

1) P. Drude, l. c. p. 544. Formel (2), p. 545. Formel (7).
2) P. Drude, l. c. Formel (5).

wo φ' der zum Einfallswinkel φ gehörende Brechungswinkel ist. Soll diese Annäherung auf 1 Proc. genau sein, so muss sein:

$$2\pi n_1 \cos\varphi' \frac{L}{\lambda} \leqq \frac{1}{10}.$$

Die linke Seite dieser Ungleichung wird am grössten für $\varphi' = 0$; macht man die Annahme, dass $n_1 = 1{,}5$ sei, so folgt:

$$\frac{L}{\lambda} \leqq \frac{1}{94}.$$

Für die Annahme $L = {}^1/_{100}\,\lambda$, die im Folgenden gemacht werden soll, sind also die entwickelten Formeln gültig.

Als Metalle mögen Silber und Stahl angenommen werden. Dieselben bilden nämlich unter allen Metallen die grössten optischen Differenzen, sodass für alle anderen Metalle der Einfluss der Oberflächenschicht als zwischen den hier berechneten Werthen liegend angenommen werden kann.

Es ist für Natriumlicht bei Silber:

$n = 0{,}18$; $\varkappa = 20{,}3$; bei Stahl: $n = 2{,}46$; $\varkappa = 1{,}38$.

Man erhält für $\varphi = 70^0$:

bei Silber:	bei Stahl:
$J_0 = J(1 - 0{,}002)$,	$J_0 = J(1 - 0{,}017)$,
$\Delta = \Delta' - 6^0\,24'$,	$\Delta = \Delta' - 7^0\,42'$,
$2\psi = 2\psi' + 0^0\,11'$,	$2\psi = 2\psi' + 1^0\,45'$,
$\varphi = \varphi' - 1^0\,30'$,	$\varphi = \varphi' - 1^0\,18'$.

Durch diese Zahlen wird die starke Abhängigkeit des Δ von der Oberflächenschicht deutlich illustrirt, J_0 und ψ sind weniger stark durch sie beeinflusst. Einer Aenderung von Δ um 7,6° würden 38 Trommeltheile der Schraube des Babinet'schen Compensators entsprechen, mit dem die unten angegebenen Messungen ausgeführt sind. Da sich mit Sicherheit noch eine Aenderung um 1 Trommeltheil bemerklich macht, so folgt, *dass die Verunreinigung eines Metalles mit einer Schicht von* ${}^1/_{4000}\,\lambda$ *Dicke noch deutlich zu constatiren ist.*

Diese grosse Empfindlichkeit der Beobachtungsmethode, die sich bei durchsichtigen Körpern noch erhöht, empfiehlt sie vielleicht auch bei anderen physikalischen Untersuchun-

gen, bei denen es ebenfalls auf grosse Reinheit der Oberfläche ankommt, wie z. B. bei Capillaritätserscheinungen oder electrischen Potentialdifferenzen.

Durch eine Oberflächenschicht von $^1/_{4000}\,\lambda$ Dicke würde die Bestimmung des Absorptionscoëfficienten $n\varkappa$ bei Silber mit einem Fehler von 0,8 Proc., bei Stahl von 0,2 Proc. behaftet sein, die des Brechungsexponenten n bei Silber mit 0,5 Proc., bei Stahl mit 0,4 Proc. Fehler.

Die erhaltenen Zahlen würden sich natürlich ändern, wenn man über den Werth von n_1, dem Brechungsexponenten der Oberflächenschicht, eine andere Annahme träfe. Durch eine genaue Messung der Aenderung von ψ und Δ wäre es möglich, ihn, sowie L zu bestimmen. Ich hoffe an einer anderen Stelle hierauf näher eingehen zu können; ich will nur noch hinzufügen, dass die hier berechneten Werthe sehr gut mit den von mir bei Stahl und Silber beobachteten passen, indem z. B. bei gleicher Aenderung von Δ bei ersterem ψ weit stärker wuchs als bei letzterem. Dass auch bei anderen Medien die Beobachtungen sich sehr gut den mitgetheilten Formeln anschliessen, habe ich schon früher[1]) ausführlich angegeben.

Es ist für das Spätere von Nutzen, sich von der Wirkung einer Oberflächenschicht, welche nicht sehr dünn ist, sodass man in der Entwickelung nach L/λ bis auf zweite Potenzen gehen muss, eine Vorstellung zu machen. — Es soll wieder angenommen werden, die Oberflächenschicht sei homogen und habe den Brechungsexponenten n_1.

Es ist nun:[2])

$$\operatorname{tg}\Delta = \operatorname{tg} P \sin Q, \qquad \cos 2\psi = \sin P \cos Q,$$

wo P und Q gewisse Hülfsgrössen bezeichnen. In der Nähe des Haupteinfallswinkels ist also $\Delta = P$, $2\psi = Q$. Der Einfluss der Oberflächenschicht auf P und Q wird nun bis auf zweite Ordnung in L/λ durch die Formeln gegeben:[3])

1) P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 888. 1889.

2) P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 545. 1889.

3) Die Formeln ergeben sich erst nach etwas mühseligem Rechnen, deshalb gebe ich hier nicht die Herleitung.

$$\frac{1}{\operatorname{tg}^2\frac{1}{2}P} = \frac{1}{\operatorname{tg}^2\frac{1}{2}P'}\left(1 + 4\pi\frac{L}{\lambda}\left(1-\frac{1}{n_1^2}\right)n\varkappa + 4\pi^2\frac{L^2}{\lambda^2}\left(1-\frac{1}{n_1^2}\right)^2 n^2(1+\varkappa^2)\right),$$

$$Q = Q' + 2\pi\frac{L}{\lambda}\left(1-\frac{1}{n_1^2}\right)n\left[1 - 2\pi\frac{L}{\lambda}\left(1-\frac{1}{n_1^2}\right)n\varkappa\right].$$

Hierin bezeichnen P' und Q' die Werthe, wie sie ohne Oberflächenschicht stattfinden würden.

Aus den Formeln geht hervor, dass die Vergrösserung von 2ψ, welche die Oberflächenschicht in erster Näherung hervorbringt, durch Berücksichtigung der Glieder zweiter Ordnung vermindert wird, dass dagegen die Verkleinerung von Δ hierdurch verstärkt wird.

Für sehr dicke Oberflächenschichten tritt der Fall ein, dass man anstatt in Luft in dem Medium der Oberflächenschicht die Beobachtungen über ψ und Δ anstellt. In diesem Falle bleibt das Hauptazimuth dasselbe, der Haupteinfallswinkel dagegen ändert sich bedeutend gegen den in Luft stattfindenden Werth. Man kann daher sagen: *Dickere Oberflächenschichten ändern Δ und $\overline{\varphi}$ bedeutend, ψ dagegen nur wenig.*

Eine Oberflächenschicht macht sich, abgesehen von dem Abnehmen des Δ, auch dadurch meist bemerklich, dass man das reflectirte Bild durch Einstellungen mit Analysator und Compensator nicht auf volle Dunkelheit bringen kann, was bei einer reinen Fläche stets der Fall ist. Es wird dieser Umstand offenbar dadurch hervorgerufen, dass die Schicht an verschiedenen Stellen des Spiegels verschieden dick ist.

§ 3. Die Wirkung von unvollkommener Politur.

Wenn bei der Politur eines Metallspiegels noch feine Kratzen zurückgeblieben sind, so hat derselbe einen matten Glanz. Die Striche können oft so dünn sein, dass sie nur mit einer starken Lupe oder dem Mikroskop wahrnehmbar sind; trotzdem haben sie, bei den verschiedenen Metallen in qualitativ derselben, quantitativ verschiedener Weise einen Einfluss auf die bei der Reflexion zu beobachtenden Grössen J, ψ und Δ. Namentlich auf ψ ist derselbe so stark, *dass*

hierin der Hauptgrund für die Differenzen in den Angaben über ψ von den verschiedenen Beobachtern zu sehen ist, und da die Bestimmung der optischen Constanten wesentlich durch matte Politur mit Fehlern behaftet wird, so müssen wir näher auf ihren Einfluss eingehen.

Derselbe ist bei J leicht angebbar: die reflectirte absolute Intensität muss, weil nicht alles Licht regelmässig zurückgeworfen wird, kleiner werden.

Ueber die Wirkung auf die absorbirte Intensität habe ich keine Versuche angestellt.

Complicirt ist das Verhalten von ψ und Δ. Theoretisch ist dieser Gegenstand schon viel behandelt, die Polarisation des gebeugten Lichtes ist ein sehr bebautes Feld der Optik. Trotzdem ist man auf ihm weder vom theoretischen noch vom experimentellen Standpunkte aus zu allgemeinen und widerspruchslosen Resultaten gelangt, vielleicht weil nicht alle wirksamen Factoren, z. B. Breite, Tiefe und Abstand der Striche, Natur des Spiegels und Reinheit seiner Oberfläche etc., genügend berücksichtigt sind. Da nach meiner Meinung überhaupt noch ein wirksamer Angriffspunkt dieses so schwierigen Problems fehlt,[1]) so stelle ich mich im Folgenden rein auf den Boden der experimentellen Erfahrung.

Der erste, welcher die Polarisationsphänomene in nicht regelmässigen Gittern, um die es sich hier handelt, untersuchte, war Fizeau.[2]) Er gibt an, dass ein feiner, in ein Metall mit einer Nadelspitze eingekratzter Strich natürliches Licht bei der Reflexion parallel zu sich oder senkrecht polarisirt, je nachdem er sehr fein oder dicker ist. Mit Schmirgel geritzte Metalle geben im directen Bilde des reflectirten Lichtes stets Polarisation senkrecht zu den Kratzen. Ich habe letztere Beobachtung Fizeau's bei allen von mir untersuchten Metallen bestätigt gefunden.

Im voraus will ich bemerken, dass alle Beobachtungen von mir sich auf das direct reflectirte Bild beziehen, und dass die Erscheinungen nicht von dem unregelmässig reflec-

1) Z. B. ist die Erklärung der Erscheinungen nach Fizeau durch mehrfache Reflexion an den Rändern der Kratzen unhaltbar, weil Δ durch dieselben nur sehr wenig beeinflusst wird.

2) Fizeau, Pogg. Ann. **116.** p. 478. 1862.

tirten Lichte herrühren können, da sie von der Grösse der Collimatoröffnung unabhängig waren.

Die ersten Untersuchungen stellte ich an Kupfer an. Ich will durch unten angefügte Indices 1, resp. 2 die in den beiden Lagen des Metallspiegels beobachteten Werthe bezeichnen, in denen die Kratzen auf ihm parallel, resp. senkrecht zur Einfallsebene liegen. Ich erhielt beim Einfallswinkel 70° für Kupfer:

	$2\psi_1$[1]	$2\psi_2$
Auf Schmirgelpapier Nr. 0 gerieben	81°44′	69°21′
„ „ „ 000 „	81 0	70 41
„ „ „ 0000 „	79 44	74 35

A unterschied sich in beiden Lagen sehr wenig.

Die Zahlen bestätigen die Fizeau'sche Beobachtung. Denn da $\psi = 0$ ist, falls alles Licht parallel zur Einfallsebene polarisirt ist, so besagen dieselben, dass im zweiten Falle, wo die Striche senkrecht zur Einfallsebene verlaufen, das reflectirte Licht mehr parallel zur Einfallsebene polarisirt ist, als im ersten Falle, wo die Striche zu ihr parallel sind.

Durch Beobachtungen bei anderen Einfallswinkeln stellte es sich heraus, dass $2\psi_1$ entschieden über dem normalen[2]) Werthe liegt, denn für $\varphi = 23^0$ war $2\psi_1 = 90^0 58'$; unter normalen Verhältnissen muss 2ψ stets kleiner als 90° sein. Es erinnert dies Verhalten an das der Krystalle, bei denen ebenfalls 2ψ grösser als 90° sein kann,[3]) und da auch die für krystallinische Medien giltigen Formeln numerisch genau die Beobachtungen am geritzten Kupfer wiedergeben, so wollte ich experimentell entscheiden, ob nicht wirklich die Oberfläche desselben durch das Ziehen auf dem Schmirgelpapier krystallinisch geworden sei, was bei der Ductilität dieses Metalls nicht unmöglich war.

1) Ich gebe die doppelten Werthe von ψ an, weil diese als die Differenz der Analysatorstellungen in zwei zur Einfallsebene symmetrischen Lagen direct beobachtet werden.

2) Unter normal verstehe ich den Werth, der sich am glatten Kupfer geben würde.

3) P. Drude, Wied. Ann. **34.** p. 514. 1888.

Ein Mittel dazu, den Einfluss der geometrischen Gestalt von dem der krystallinischen Spannung zu trennen, gibt die Ueberziehung des geritzten Metalls mit demselben oder mit anderem Metall auf galvanischem Wege. Der Ueberzug kann leicht in solcher Dicke hergestellt werden, dass die geometrische Gestalt des unterliegenden Metalls treu wiedergegeben wird, während doch seine optische Natur durch die starke Absorption des überziehenden Metalls unwirksam wird.

Es war nun zwar möglich, durch galvanische Verkupferung eines geritzten Kupferstückes, für welches $2\psi_1 - 2\psi_2 = 12^0$ betrug, diese Differenz in 2ψ auf 4^0 herabzudrücken, indess gelang es nie, dieselbe völlig zum Verschwinden zu bringen, so lange der Ueberzug die Kratzen noch sichtbar wiedergab. Ein Stück Kupfer, welches nach Reibung auf Schmirgelpapier Nr. 0000 eine Differenz in 2ψ von $5^0 20'$ angenommen hatte, wies nach galvanischer Versilberung, bei der die Kupferunterlage durchaus nicht mehr durchschimmerte, eine solche im Betrage von 4^0 auf. Dies spricht in Verbindung mit der Thatsache, dass das Verhalten der sämmtlichen Metalle dem des Kupfers ähnlich ist, und dass selbst bei dem wenig ductilen Nickel, Eisen und Stahl Differenzen in 2ψ von dem Betrage 10^0, 12^0 und 3^0 beobachtet sind, dafür, dass dieselben lediglich durch die geometrische Gestalt der Spiegeloberfläche hervorgerufen werden. Die Verkleinerung der Differenz $2\psi_1 - 2\psi_2$ durch galvanische Ueberzüge ist dann durch theilweise Schliessung der grossen und vollständige der feinsten Kratzen zu erklären.

Die Grösse jener Differenz hängt von der Natur des Spiegels ab, wie ja auch andere Beobachter die Polarisation des gebeugten Lichtes von der Natur der Schirme abhängig gefunden haben. Die Differenz $2\psi_1 - 2\psi_2$ ist am grössten bei Silber, wo sie den Betrag von 16^0 erreichen kann, am kleinsten bei Stahl, wo sie 3^0 beträgt. Ich gebe hier aber keine ausführlicheren Zahlenwerthe an, weil jene Grösse von der Art der Kratzen abhängt, und diese bei verschiedener Herstellung verschieden ist. Die Differenz ist bei grob in einer Richtung gefeilten Metallen meist kleiner, als bei fein gefeilten, bei grob geschmirgelten meist grösser, als bei fein

geschmirgelten. Auch kann man mit einer Nadelspitze oder dem Stichel einer Theilmaschine Striche auf einen Metallspiegel machen, die eine merkliche Differenz $2\psi_1 - 2\psi_2$ hervorbringen, nur müssen sie sehr eng und fein sein, z. B. geben Striche in $^1/_{32}$ mm Abstand noch keine Spuren davon. Durch sehr feine und enge, unregelmässige Striche mit einer Theilmaschine konnte ich jene Differenz nur bis zu einer Höhe von 1,2° bringen, während sie durch einmaliges Schieben des Spiegels über Schmirgelpapier Nr. 0000 sofort auf 5,3° stieg.

Indess sind bei polirten Metallspiegeln die Verhältnisse anders, als sie bis jetzt behandelt sind: es verlaufen die Kratzen nach allen beliebigen Richtungen, und man sollte denken, dass, da solche, welche parallel zur Einfallsebene, ein zu grosses, solche, welche senkrecht zu ihr liegen, ein zu kleines ψ ergeben, man doch einen nahe richtigen Werth für ψ erhalten würde; eventuell, falls die Striche in einer Richtung mehr als in jeder anderen verlaufen sollten, wäre der richtige Werth durch das Mittel aus zwei Werthen von ψ zu bilden, welche in zwei um 90° gegeneinander gedrehten Lagen des Spiegels beobachtet werden.

Diese Ueberlegung beruht auf der Voraussetzung, dass ein Strich die Polarisationsebene um gleich viel dreht, ob er parallel oder senkrecht zur Einfallsebene liegt. Diese Voraussetzung ist aber nicht berechtigt. — Wenn man die Mittelwerthe von 2ψ bei dem oben benutzten Kupferspiegel bildet, so erhält man:

	$\psi_1 + \psi_2$	$2\psi_1 - 2\psi_2$
Auf Schmirgelpapier Nr. 0 gerieben	75°32′	12°23′
„ „ „ 000 „	75 51	11 41
„ „ „ 0000 „	77 9	5 9

Die Tabelle zeigt, dass der Mittelwerth $2\psi_M$ von 2ψ mit abnehmender Differenz $2\psi_1 - 2\psi_2$ wächst. Dasselbe Verhalten zeigen alle Metalle, für alle wächst $2\psi_M$ stetig mit abnehmender Differenz $2\psi_1 - 2\psi_2$, bis letztere den Werth Null erreicht. In diesem Falle ist der normale Zustand erreicht, d. h. der Spiegel ist kratzenfrei. Da nun

stets ψ_M kleiner als der normale Werth von ψ ist, und da $\psi_1 > \psi_2$ ist, so folgt, dass sich ψ_1 stets weniger von ihm unterscheidet als ψ_2. Ein Blick auf die für Kupfer, für das der normale Werth von $2\psi = 77^0\,50'$ beträgt, mitgetheilten Werthe illustrirt dies. — Noch deutlicher zeigt u. A. Silber dieses Verhalten. Für Silber ist der normale Werth $2\psi = 87^0\,10'$. Bei $\varphi = 70^0$ ist an einem in einer Richtung gegeschmirgeltem Silberstück $2\psi_1 = 88^0$, $2\psi_2 = 73{,}9^0$ beobachtet.

Die Thatsache, dass $2\psi_1$ nahezu den normalen Werth erreicht, ist plausibel. Denn es ist für schief einfallende Lichtstrahlen der Spiegel gewissermassen ebener, wenn die Rillen ihnen parallel, als wenn sie senkrecht zu ihnen verlaufen. Man überzeugt sich schon durch blossen Augenschein, dass im ersteren Falle der Spiegel besser reflectirt, als im letzteren.

Aus dem geschilderten Verhalten folgt, *dass ein Metallspiegel, der mit Kratzen nach allen möglichen Richtungen gleichmässig durchfurcht ist, ein kleineres Azimuth besitzt, als ein glatter Spiegel.* Zahlreiche Beobachtungen an allen von mir untersuchten Metallen bestätigen dies. So ist z. B. für Silber, welches auf Schmirgelpapier Nr. 0000 nach allen Richtungen gerieben ist, $2\psi = 81{,}1^0$ bei $\varphi = 70^0$. Durch Reiben mit einem Polirstahl wird dieser Werth leicht erhöht auf $2\psi = 83^0$. Soll aber der normale Werth $2\psi = 87^0$ erreicht werden, so erfordert dies, dass absolut keine Kratzen mehr vorhanden sind, wovon man sich mit Zuhülfenahme eines Mikroskops überzeugen muss. Der Einfluss einiger kleiner gekratzter Stellen eines Spiegels, der sonst absolut glatt ist, ist nämlich so bedeutend, dass man dieselben sorgfältig abblenden muss, z. B. durch Ueberkleben mit schwarzem Papier, um den wahren Werth von 2ψ zu erhalten. So wurde an einem Silberspiegel, an welchem sich noch eine gekratzte Stelle in einer Grösse von weniger als $^1/_5$ der gesammten Fläche befand, 2ψ zu 83^0 beobachtet. Nach Ueberkleben der Stelle ohne weitere Aenderung des Spiegels erhielt ich $2\psi = 87^0$.

Noch will ich hinzufügen, dass, selbst wenn man bei nach einer Richtung geritzten Metallspiegeln keine directen Untersuchungen über etwaige krystallinische Structur angestellt

hätte, das Verhalten der nach allen Richtungen geritzten Spiegel mit Entschiedenheit zeigt, dass bei ersteren die geometrische Beschaffenheit der Oberfläche einen mindestens sehr starken Einfluss auf ψ hat.

Die Wirkung der Ritzung auf Δ ist bei weitem geringer, als die auf ψ; sie ist in ihrer Art bei allen Metallen dieselbe, nur nach ihrer Grösse verschieden. Sind die Kratzen parallel zur Einfallsebene, so wird Δ nahezu gleich dem normalen Werthe gefunden, verlaufen sie senkrecht zu ihr, so ist Δ kleiner. Ein Spiegel mit Kratzen nach allen Richtungen hat daher kleineres Δ, als ein glatter, hochpolirter Spiegel. Doch ist diese Differenz bei den meisten Metallen nicht bedeutend (etwa 5—10 Trommeltheile der Compensatorschraube, d. h. $0{,}003\,\lambda - 0{,}005\,\lambda$).

Man kann die Ergebnisse der Beobachtung in den Satz zusammenfassen: *Matte Politur verkleinert ein wenig den Haupteinfallswinkel und verkleinert bedeutend das Hauptazimuth.*

Ehe man diesen Satz unbedingt zugibt, muss noch erläutert werden, auf welche Weise man den normalen Zustand eines Spiegels, mit dem die beschriebenen Zustände verglichen sind, erreichen kann, und ob nicht bei der vermeintlichen Herstellung des ersteren wieder andere Fehlerquellen auftreten, die die vorigen Resultate umändern können.

§ 4. Die Erreichung des normalen Zustandes eines Metallspiegels.

Ein Metallspiegel muss, damit man aus den Erscheinungen des reflectirten Lichtes richtige Werthe für seine optischen Constanten ableiten kann, folgende drei Bedingungen erfüllen. 1) Er muss frei von fremden Oberflächenschichten sein, 2) er darf keine Kratzen besitzen, 3) er muss eben sein. Die letzte Bedingung ist streng nur für Beobachtungen der absoluten reflectirten Intensitäten J nothwendig. Für Beobachtungen von ψ und Δ genügt, wenn das einfallende Licht intensiv genug ist, schon eine angenähert ebene Fläche, die Verzerrung des reflectirten Bildes hat hier keine Bedeutung; ebensowenig ist dies bei der absorbirten Intensität der Fall. Es ist ein sehr glücklicher Umstand, dass man an die Güte des Spiegels im gewöhn-

lichen Sinne für letztere Beobachtungen nur sehr geringe Anforderungen zu stellen braucht; schon bei grob gefeilten Metallen konnte ich ψ und Δ, wenn auch nicht mit demselben Grade der Genauigkeit wie bei polirten, messen.

Da nun die Beobachtung der reflectirten Intensität auch noch aus anderen unten anzuführenden Gründen zur Constantenbestimmung ungünstig ist, so will ich nur beschreiben, wie man den ersten beiden Bedingungen in möglichster Strenge genügen kann.

Auf diese kommt es, wie wir oben sahen, bedeutend an. Denn wenn z. B. 2ψ bei geritztem Silber um 16^0 schwankt, so schwankt dadurch die Bestimmung von $\varkappa$ zwischen den Zahlen 3 bis 20. Die Schwierigkeit in der Herstellung eines brauchbaren Metallspiegels liegt nun gerade in der gleichzeitigen Erfüllung der beiden ersten Bedingungen, während jede für sich allein nicht schwer zu erreichen ist. Es erfordert dies eine gewisse Erfahrung, die ich mir, ich kann wirklich sagen, erst mit dem Aufwand von viel Geduld erworben habe. Ich habe bei einigen Metallen, z. B. Wismuth, wochenlang an einem Stück herumoperirt, bevor ich eine $^1/_4$ qcm grosse brauchbare reflectirende Fläche erhielt. — Die Metalle erfordern zur Erreichung des normalen Zustandes etwas verschiedene Methoden, die ich für jedes Metall unten bei Angabe der Beobachtungen mittheilen werde. Hier möge die Gesammtheit der Methoden angeführt werden.

Während man sich von der Glätte des Spiegels durch einfache Betrachtung desselben mit dem Mikroskop überzeugen kann, so kann man die Abwesenheit von Oberflächenschichten nicht direct nachweisen, sondern nur indirect mit Hülfe des Compensators. Durch ihn kann man nämlich bestimmen, ob der Spiegel in einem Zustande ebenso rein ist, als wie in einem anderen, indem sich jede Verunreinigung durch Verkleinerung von Δ bemerklich macht. Man könnte zwar einwerfen, dass, da Δ auch von der Art der Kratzen etwas abhängig ist, dieses Kriterium illusorisch wird. Dem gegenüber bemerke ich, dass Δ_1, d. h. derjenige Werth von Δ, der auftritt, falls die Kratzen parallel der Einfallsebene verlaufen, sehr nahe von ihnen unabhängig ist, und dass nur dieser zur Controle angewandt ist.

Es handelt sich nun also darum, zunächst einen möglichst reinen Zustand der Oberfläche herzustellen. Zu dem Zwecke wurde jedes Metall mit einer noch völlig ungebrauchten Stahlfeile, einer gröberen und einer feinsten englischen, abgefeilt und zwar aus dem obigen Grunde in einer Richtung. Nach jeder Operation wurde Δ beobachtet. Ausserdem wurden die Spiegel mit einem Messer, welches unmittelbar vorher auf noch unbenutztem Schmirgelpapier sorgfältig abgerieben war, geschabt, sodass Spähne des Metalles abgehobelt wurden. Einige Metalle wurden auch mit einem frisch abgeschmirgeltem Stichel auf der Drehbank abgedreht. Schliesslich wurden die Spiegel auch auf Schmirgelpapier abgerieben, von den gröbsten Sorten anfangend bis zu den feinsten Nr. 0000. Es wurden nur Stellen des Papiers benutzt, die vorher noch völlig ungebraucht waren. Nach dem Reiben auf fast jeder Sorte Papier wurde Δ bestimmt. — Alle Behandlungen wurden trocken vorgenommen.

Während durch die Behandlung mit Feile und Messer bei jedem einzelnen Metalle nahezu übereinstimmende Werthe für Δ_1 gewonnen wurden, so zeigten doch einige nach Reiben auf Schmirgelpapier, hauptsächlich auf den feinsten Sorten, kleineres Δ_1, ein Beweis, dass hierdurch die Oberfläche verunreinigt wurde. Es waren dies besonders die weichen unedlen Metalle, wie Zink, Blei, Wismuth. Diese wurden daher nach der Schmirgelung wieder frisch mit Feile und Messer bearbeitet. — Dass unmittelbar nach dem Feilen oder Schaben eine wirklich fremde Oberflächenschicht, gebildet aus festen oder flüssigen Körpern, zurückbleibt, ist kaum anzunehmen; es könnte sich höchstens um eine natürliche Oberflächenschicht, hervorgerufen durch allmählichen Uebergang der optischen Constanten des Metalles im Inneren in die der Luft, oder um eine Schicht von schnell adsorbirten Gasen handeln. Da aber die Spuren hiervon bei durchsichtigen Körpern, wo sie einen bedeutend grösseren Einfluss haben, als bei Metallen, optisch mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen sind[1]), so kann man annehmen, dass, selbst wenn sie vorhanden sein sollten, dieselben in solcher Dünne

1) P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 542. 1889; **38.** p. 286. 1889.

auftreten werden, dass die Erscheinungen der Reflexion durch sie unbeeinflusst bleiben.

Jedoch will ich nochmals hervorheben, dass vielleicht, abgesehen vom Wismuth (cf. p. 203), ein strenger Beweis dafür, dass die reflectirende Oberfläche dieselbe optische Natur wie die des Inneren hat, nicht geliefert ist, sondern dass dies nur aus Ueberlegungsgründen und aus der Uebereinstimmung der Compensatoreinstellungen sehr wohl anzunehmen ist.

Wenn ein Metall durch das Schmirgeln nicht verunreinigt wird, so ist dies natürlich für die Erreichung der Glätte des Spiegels sehr günstig, da viel feinere Kratzen zurückbleiben, als bei Schaben oder Feilen. Die Schmirgelmethode ist daher auch überall angewandt, wo sie zulässig war.

Nachdem der Spiegel gereinigt war, wurde er behufs der Glättung der Behandlung mit dem Polirstahl unterworfen. Denselben wandte ich in zwei verschiedenen Formen an, je nachdem damit gestrichen oder gerollt werden sollten. Letztere Methode empfahl sich bei sehr vielen Metallen, die durch Streichen nicht voll geglättet werden konnten, indem dabei der Stahl selbst wieder kratzte. — Letzterer wurde vorher mit Schmirgelpapier Nr. 0000 lebhaft abgerieben. — Der Druck, den ich dem Stahl mit der Hand gab, war verschieden; er konnte meist beim Rollen stark sein, beim Streichen hingegen, wobei der Stahl den Spiegel leicht aufreisst, wurde er mit sehr wenig Druck geführt. Wenn dadurch die Kratzen verschwinden sollen, so erfordert dies, dass sie schon äusserst fein sind. Die Streichmethode konnte ich daher nur bei denjenigen Metallen anwenden, welche durch Schmirgeln nicht verunreinigt werden.

Die Schwierigkeit besteht nun darin, darauf zu achten, dass bei diesem Glättungsverfahren der Spiegel rein bleibt. Wenn auch der vorher abgeschmirgelte harte Stahl keine Theilchen auf demselben hinterlässt, so nahm er doch von einigen Metallen Spuren ab. Wenn dann der Stahl mit einer so verunreinigten Stelle auf den Spiegel kam, so war letzterer verdorben und konnte nur durch frisches Abschaben oder Abschmirgeln, bei dem die ganze erreichte Politur natürlich wieder verloren ging, gereinigt werden.

Es ist sehr eigenthümlich, dass ein Spiegel durch sein

eigenes Metall verunreinigt wird; ich kann mir dies nur so erklären, dass der Druck des Polirstahles lange nicht genügt, die losgerissenen Theilchen des Metalles wieder homogen mit dem Spiegel zu verbinden. Es scheint obige Thatsache darauf hinzuweisen, dass ein Schleifen im eigenen Pulver nicht eine reine Oberfläche ergibt.

Aus obigem Grunde wurde der Stahl möglichst oft von Frischem abgeschmirgelt. Bei den Metallen, welche besonders stark den Stahl verunreinigten, wurde mit dem Rollstahl polirt, und derselbe wurde nach jeder einzelnen ganzen Umdrehung um seine Axe abgeschmirgelt. Es kamen dadurch nur reine Stahlstellen mit dem Spiegel in Berührung.

Wie schon oben erwähnt, wuchs der Mittelwerth für 2ψ in zwei um 90^0 gegeneinander gedrehten Lagen des Spiegels beständig, je höher seine Politur wurde. Dass das Wachsen von 2ψ nicht durch eine bei dem Act des Polirens erzeugte Oberflächenschicht hervorgerufen wurde, welche ja auch diesen Effect haben würde, war, abgesehen davon, dass jener Effect sehr klein und bei Silber kaum merklich gewesen wäre (cf. p. 490), durch die gleichzeitigen Beobachtungen von Δ ausgeschlossen.

Eine andere Frage ist die, ob nicht durch den, wenn auch zum Theil sehr geringen Druck des Polirstahles das Metall einen anderen Härtezustand und dadurch andere optische Eigenschaften annimmt.

Um diese Frage zu beantworten, habe ich Versuche am Silber angestellt. Die einfachste Entscheidung wäre die gewesen, dass man die gehärtete Oberfläche durch Glühen wieder weich macht. Indess führte dies zu keinem Resultate, da das Silber, selbst in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht, den hohen Glanz verlor. Dagegen konnte ich umgekehrt beweisen, dass Härten keinen Einfluss auf 2ψ hat, falls dadurch nicht zugleich die Glätte des Spiegels wächst. Denn ein Silberstück, welches frisch abgeschmirgelt 2ψ zu $82{,}3^0$ ergab, zeigte nach Breithämmern mit einem Stahlhammer $2\psi = 82{,}5^0$, während Δ ebenfalls ungeändert blieb. Ausserdem wurde, wenn einmal die Kratzen verschwunden waren, ein weiteres Wachsen von 2ψ durch weiteres kräftiges Drücken nie erreicht. — Schliesslich konnte ich am Silber

den normalen Zustand ohne vorherige mechanische Bearbeitung erreichen. Wenn man nämlich ein Silberkorn an der Luft schmilzt, so zerreisst die verunreinigende Schicht, und es treten einige dunkler glühende Stellen reinen Metalles hervor. Diese besitzen, abgekühlt, einen hohen Metallglanz, und wenn auch die Oberfläche, wie mikroskopische Besichtigung zeigt, gewellt ist, so fehlen doch Risse, d. h. Unterbrechungen ihrer Stetigkeit. Solche Stellen, an denen ich, wenn auch infolge ihrer starken Krümmung, nicht genaue Beobachtungen habe anstellen können, ergaben ein ψ und Δ, welches sich dem auf anderem Wege gewonnenen bis auf Beobachtungsfehlergrenzen nähert. So ist 2ψ zu 87,9° bestimmt, während der normale Werth 87,2° beträgt.

Bei Zink habe ich ebenfalls einen Versuch gemacht, der beweist, dass das Wachsen von 2ψ nicht durch den Druck des Stahles hervorgerufen wird. Mit dem Stahl gerollt, ergab ein Spiegel $2\psi = 69{,}6°$. Mit einer feinen Rundfeile weiter gerollt, die die Politur schlechter machte, fand sich $2\psi = 68{,}0°$.

Ein directer Beweis, dass die angewandte Behandlungsmethode den normalen Zustand erreichte, ergab sich beim Wismuth, für welches ich ψ und Δ an frischen Spaltflächen messen konnte. Diese Werthe coincidiren mit dem an polirtem Wismuth beobachteten Werthen.

Die Methode des Polirens mit den Stahl versagt bei den harten Metallen Nickel, Eisen, Stahl. Bei ihnen habe ich mit auf reinem Leder verriebenen trockenen Pariser Roth die Kratzen entfernen können. Die Beobachtung mit dem Compensator zeigte, dass hierdurch die Spiegel nicht verunreinigt wurden. Dass auch bei diesen harten Metallen, bei denen noch dazu die Politur auf ganz anderem Wege gewonnen ist, 2ψ mit Verschwinden der Kratzen wächst, zeigt ebenfalls deutlich, dass es nur durch letzteres, nicht durch Härteunterschiede geschieht.

Ich will noch bemerken, dass nur wenige Metalle durch Pariser Roth nicht verunreinigt werden. Auch bei diesen muss dasselbe oft erneuert werden, und selbst dann noch verdirbt es infolge mir noch unbekannter Nebenumstände zuweilen den Spiegel, sodass die Methode des Polirens mit

dem Stahl, wenn sie angängig ist, für diese Zwecke stets vorzuziehen sein wird.

§ 5. Günstigste Anstellung der Beobachtungen.

Es soll discutirt werden, wie die Beobachtungen über das reflectirte Licht anzustellen sind, um eine möglichst genaue Bestimmung der optischen Constanten des Metalles zu gewinnen.

Zunächst soll der Ausdruck für das Verhältniss J der Intensität des bei senkrechter Incidenz reflectirten Lichtes zu dem des einfallenden bestimmt werden. Nach einer früher abgeleiteten Formel[1]) ist das complexe absolute Amplitudenverhältniss des reflectirten parallel der Einfallsebene polarisirten Lichtes:

$$\frac{R_p}{E_p} = -\frac{\sin(\varphi - \chi)}{\sin(\varphi + \chi)}.$$

Dabei ist φ der Einfallswinkel, ferner ist:

$$\sin\chi = \sqrt{\alpha}\,\sin\varphi,$$

und $\sqrt{\alpha}$ die complexe optische Constante des Metalles (cf. p. 486). Für senkrechte Incidenz ist also:

$$\frac{R}{E} = -\frac{1-\sqrt{\alpha}}{1+\sqrt{\alpha}}.$$

Dieser Ausdruck muss mit seinem conjugirt-complexen Werthe multiplicirt werden, um das Intensitätsverhältniss J zu erhalten. Bezeichnet α' den zu α conjugirten Werth, so ist daher:

$$J = \frac{1 - (\sqrt{\alpha} + \sqrt{\alpha'}) + \sqrt{\alpha\alpha'}}{1 + (\sqrt{\alpha} + \sqrt{\alpha'}) + \sqrt{\alpha\alpha'}}.$$

Es ist nun (cf. die Bedeutung von α nach p. 486):

$$\sqrt{\alpha} + \sqrt{\alpha'} = \frac{2}{n(1+\varkappa^2)}, \qquad \sqrt{\alpha\alpha'} = \frac{1}{n^2(1+\varkappa^2)}.$$

Setzt man zur Abkürzung $n^2(1+\varkappa^2) = U^2$, so wird:

$$J = \frac{1 + U^2 - 2n}{1 + U^2 + 2n}.^{2}) \tag{1}$$

1) P. Drude, Wied. Ann. **32**. p. 613. Formel (52). 1887.

2) Man sieht, dass bei constantem n J mit $\varkappa$ wächst. Bei den Metallen, wo $1 + U^2$ meist gross gegen n ist, ist daher auch die reflectirte Intensität weit grösser, als bei durchsichtigen Körpern, für welche ist $J = [(1-n)/(1+n)]^2$. Durch dieses Verhalten scheint vollständig der

Man kann daher durch Beobachtungen von J sowohl n bestimmen, falls man U kennt[1]), als auch U aus n. Bezeichnet man den bei der Beobachtung gemachten procentischen Fehler von J mit δJ, die dadurch hervorgerufenen procentischen Fehler von n und U^2 mit δn und δU^2, so ergibt obige Formel:

$$\delta J = \frac{4n\,U^2}{(1+U^2)^2 - 4n^2} \cdot \delta U^2 - \frac{4n\,(1+U^2)}{(1+U^2)^2 - 4n^2}\,\delta n.$$

Da nun U^2 stets sehr gross ist gegen n und gegen 1, so kann man setzen:

$$\delta J = \frac{4n}{1+U^2}(\delta U^2 - \delta n).$$

Die Formel zeigt, dass ein kleiner Fehler in der Beobachtung von J einen grossen Fehler für die Bestimmung von U^2 sowohl, als n bedingt, um so mehr, je kleiner $4n/(1+U^2)$ ist. So würde bei Silber ein Fehler in J von 3 Proc. einen solchen in n von 56 Proc. bedingen. *Die Beobachtung von J ist also zur Constantenbestimmung ungünstig.*

Die Messung der reflectirten Gesammtintensität J unter grösseren Einfallswinkeln empfiehlt sich erst recht nicht, da J sich dann noch mehr der 1 nähert. — Bessere Resultate gibt schon die Beobachtung der unter dem Polarisationswinkel reflectirten Intensität J_s des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes. Näherungsweise ist:

---

sogenannte Metallglanz erklärt zu sein, während selbst noch in neuerer Zeit einige Physiker die unwahrscheinlichsten Vorstellungen, wie Reflexion an der Oberfläche und einer tiefer liegenden Stelle, zu seiner Erklärung heranziehen.

1) Die Berechnung von n aus J und Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ ist sehr einfach. Ich führe dies hier an, weil Hr. Rubens umständliche graphische Methoden dazu angewandt hat (Wied. Ann. **37.** p. 267. 1889). Es ist nämlich:

$$n = \frac{1-J}{1+J} \cdot \frac{1+U^2}{2}, \text{ und } U^2 = \sin^2\bar{\varphi}\,\mathrm{tg}^2\,\bar{\varphi}\,(1 + \mathrm{ctg}^2\,\bar{\varphi}\,\cos 4\bar{\psi}).$$

(Wied. Ann. **36.** p. 546, Formel 8b, 1889). Hier braucht das Hauptazimuth $\bar{\psi}$ nur sehr angenähert bekannt zu sein und für die meisten Metalle genügt schon, falls man in n einen Fehler von 5 Proc. zulässt, (der durch Beobachtungsfehler des J doch weit überschritten wird, cf. oben), die Formel:

$$n = \frac{1-J}{1+J} \cdot \frac{1 + \sin^2\bar{\varphi}\,\mathrm{tg}^2\bar{\varphi}}{2}.$$

$$J_s = \frac{\sqrt{1+\varkappa^2}-1}{\sqrt{1+\varkappa^2}+1}, \text{ daher } \delta J_s = \frac{2\delta\varkappa}{\sqrt{1+\varkappa^2}}.$$

Andererseits ist aber $J_s = \operatorname{tg}^2\overline{\psi}$, wo $\overline{\psi}$ das Hauptazimuth bezeichnet (da J_p in grosser Näherung $= 1$ ist). Man hat also auch die Beziehung:

$$\frac{1}{\cos^2\overline{\psi}}\, d\psi = \frac{2\delta\varkappa}{\sqrt{1+\varkappa^2}}.$$

Die Beobachtung des J_s bietet also nur dann einen Vortheil vor der des Hauptazimuths, falls:

$$\delta J_s < \frac{d\psi}{\cos^2\overline{\psi}}.$$

Ich habe keine Erfahrung darüber, wie genau man die Intensität bestimmen kann. Ich will nur bemerken, dass der absolute Werth $d\psi$ von ψ leicht auf 0,0015 zu bringen ist, und dass dann schon J_s mindestens mit einer Genauigkeit von 0,3 Proc. zu bestimmen wäre, um $\varkappa$ mit derselben Sicherheit berechnen zu können. Dies macht, in Verbindung mit der weit grösseren Umständlichkeit der Beobachtung von J als der von ψ, diese Methode nicht zur Bestimmung von $\varkappa$ geeignet.

Bessere Resultate gibt die Beobachtung der absorbirten Intensität $J' = 1 - J$ für $\varphi = 0$. Obige Gleichung (p. 504) von J ergibt für J' die Relation:

$$J' = \frac{4n}{1 + U^2 + 2n}.$$

Die procentischen Fehler stehen hier in der Beziehung:

$$\delta J' = \frac{1 + U^2}{1 + U^2 + 2n}\delta n - \frac{U^2}{1 + U^2 + 2n}\delta U^2,$$

oder in gewisser Näherung:

$$\delta J' = \delta n - \delta U^2.$$

Durch Beobachtung der absorbirten Intensität werden daher n oder U^2 mit derselben Genauigkeit gewonnen, wie sie die Beobachtung besitzt. Letztere ist allerdings wahrscheinlich nicht genau, da J' stets klein ist. — Man wird aus J' stets n berechnen, während U^2 durch Beobachtung von Δ oder $\overline{\varphi}$ am besten gewonnen wird. — Ich gehe jetzt zur Bestimmung der Constanten aus ψ und Δ über.

Setzt man:

$$(2)\qquad \begin{gathered}\sin \Delta \operatorname{tg} 2\psi = \operatorname{tg} Q, \qquad \cos \Delta \sin 2\psi = \cos P,\\ \operatorname{tg} \tfrac{1}{2} P \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi = S,\end{gathered}$$

so werden[1]), falls man $1/S^4$ gegen 1 vernachlässigt, was bei allen Metallen zulässig ist, der Brechungsexponent n und der Absorptionscoëfficient $n\varkappa$ des Metalls durch die Formeln gegeben:

$$(3)\qquad \begin{cases} n = S\cos Q\left(1+\tfrac{1}{2}\dfrac{\sin^2\varphi}{S^2}\right), \quad n\varkappa = S\sin Q\left(1-\tfrac{1}{2}\dfrac{\sin^2\varphi}{S^2}\right),\\ \text{Ferner ist:}\\ \varkappa = \operatorname{tg} Q\left(1-\dfrac{\sin^2\varphi}{S^2}\right), \quad U = n\sqrt{1+\varkappa^2} = S\left(1+\dfrac{\cos 2Q\sin^2\varphi}{2S^2}\right).\end{cases}$$

Da es sich im Folgenden nur um die Beurtheilung der Abhängigkeit der Fehler der Constanten von denen der Beobachtung handelt, so ist es gestattet, von der weiteren Näherung Gebrauch zu machen, dass man $1/S^2$ gegen 1 vernachlässigt. Es ist daher zu setzen:

$$(4)\qquad n = S\cos Q, \quad n\varkappa = S\sin Q, \quad \varkappa = \operatorname{tg} Q, \quad U = S.$$

Da die Bestimmung von ψ weit unsicherer ist als von Δ, besonders weil ersteres von der Spiegelpolitur stark abhängt, so könnte man versuchen, durch Beobachtung von Δ allein bei verschiedenen Einfallswinkeln die Constanten zu bestimmen. Man gewinnt aus den Formeln (2) durch Elimination von ψ die Gleichung:

$$\operatorname{tg}\Delta = \frac{2S\sin\varphi\operatorname{tg}\varphi}{(\sin^2\varphi\operatorname{tg}^2\varphi - S^2)\sqrt{1+\dfrac{1}{\operatorname{tg}^2 Q}}},$$

d. h. vermöge der Relationen (4):

$$\operatorname{tg}\Delta = \frac{2U\sin\varphi\operatorname{tg}\varphi}{(\sin^2\varphi\operatorname{tg}^2\varphi - U^2)\sqrt{1+\dfrac{1}{\varkappa^2}}}.$$

Für sehr kleine Einfallswinkel folgt aus diesem Ausdruck:

$$\frac{\operatorname{tg}\Delta}{\sin^2\varphi} = \frac{2}{U\sqrt{1+\dfrac{1}{\varkappa^2}}},$$

für sehr grosse φ: $\dfrac{\operatorname{tg}\Delta}{\cos\varphi} = \dfrac{2U}{\sqrt{1+\dfrac{1}{\varkappa^2}}}$,

1) P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 544. 1889.

für den Haupteinfallswinkel $\varphi = \bar{\varphi}$:

$$U = \sin\bar{\varphi}\,\mathrm{tg}\,\bar{\varphi}.$$

Durch Beobachtung von Δ bei verschiedenen Einfallswinkeln kann man also Combinationen der optischen Constanten finden, die zwischen:

$$U\sqrt{1+\frac{1}{\varkappa^2}}, \quad U, \quad \frac{U}{\sqrt{1+\frac{1}{\varkappa^2}}}$$

schwanken. Diese unterscheiden sich nur dann viel voneinander, falls $\varkappa$ klein gegen 1 ist. Doch da auch in diesem Falle $\varkappa$ aus dem Quotienten zweier kleinen Grössen berechnet werden müsste, weil $\mathrm{tg}\,\Delta = 0$ für $\varphi = 0,\ \pi/2$, *so kann man durch Beobachtung von Δ allein nur U mit Genauigkeit bestimmen.*

Wir werden also beide Grössen, Δ und ψ, beobachten, um die Constanten zu finden. Es soll jetzt geprüft werden, welcher Einfallswinkel zu diesem Zweck der günstigste ist.

Bezeichnet man die procentischen Fehler von $\varkappa$ und U^2 mit $\delta\varkappa$ und δU^2, dagegen die absoluten Beobachtungsfehler von 2ψ und Δ mit $d\,2\psi$ und $d\Delta$ (auf diese kommt es hier an, nicht auf die procentischen, da die Einstellungsfehler von Analysator und Compensator nahezu von der Grösse von ψ und Δ unabhängig sind), so ergibt sich aus der ersten der beiden Gleichungen (2) und (4) durch logarithmische Differentiation:

$$\delta\varkappa = \frac{d\,2\psi}{\sin 2\psi\cos 2\psi} + \frac{d\Delta}{\mathrm{tg}\,\Delta},$$

$$\delta U = \frac{\sin\Delta\sin 2\psi\, d\Delta - \cos\Delta\cos 2\psi\, d\,2\psi}{\sin^2 P}.$$

Nach der ersten der Gleichungen (2) kann man die Relationen schreiben:

$$\delta U = \frac{\varkappa}{1+\varkappa^2\cos 2\psi}\frac{d\Delta}{} - \frac{\cos\Delta\cos 2\psi}{\sin^2 P}d\,2\psi.$$

Die Factoren von $d\Delta$ und $d\,2\psi$ erreichen ein Minimum, falls ψ möglichst klein und $\Delta = \pi/2$ ist. Dies tritt für den Haupteinfallswinkel ein. *Aus Beobachtung von ψ und Δ in der Nähe des Haupteinfallswinkels gewinnt man daher die genaueste Constantenbestimmung im Vergleich zu den Beobachtungen bei anderen Einfallswinkeln*; *$\varkappa$ ist für diesen Fall von Δ, U von*

2ψ *unabhängig.* Die procentischen Fehler bestimmen sich nach den Gleichungen:

$$\delta\varkappa = \frac{d\,2\psi}{\sin 2\overline{\psi}\cos 2\overline{\psi}} = \frac{2\,d\,2\psi}{\sin 4\overline{\psi}},$$

$$dU = \frac{\varkappa}{1+\varkappa^2\cos 2\overline{\psi}}\frac{d\,\Delta}{} = \sin 2\overline{\psi}\,d\Delta.$$

Die Genauigkeit der Constantenbestimmung hängt also lediglich von dem Werth des Hauptazimuths $\overline{\psi}$ ab. *Dieselbe ist,* da für alle Metalle $2\overline{\psi} > \pi/4$ ist, *für diejenigen Metalle am grössten, welche das kleinste Hauptazimuth besitzen.*

U wird bei gleichen absoluten Beobachtungsfehlern von Δ und 2ψ stets genauer bestimmt als $\varkappa$. Es soll dies wieder an numerischen Beispielen erläutert werden.

Für die von mir angestellten Beobachtungen ist bei einem vollkommen guten Spiegel 2ψ im Durchschnitt auf etwa 10′, Δ auf 1 Trommeltheil genau bestimmt. Dies ergibt $d\,2\psi = 0{,}003$, $d\Delta = 0{,}0035$. Für Silber ist $\delta U = d\Delta = 0{,}4$ Proc., $\delta\varkappa = 20 . d\,2\psi = 6$ Proc. Für Stahl ist $\delta U = 0{,}83 . d\Delta = 0{,}3$ Proc., $\delta\varkappa = 2{,}2 . d\,2\psi = 0{,}6$ Proc. Ich will gleich hier bemerken, dass diese ziemlich grosse Genauigkeit nur für Beobachtungen an einem und demselben, und zwar gutem Spiegel erreicht wird, dass dagegen, besonders bei den unedlen Metallen, die durch Beobachtungen an mehreren Spiegeln erhaltenen Constanten grössere Abweichungen zeigen, weil es nicht immer möglich war, bei ihnen in gleich guter Weise den normalen Zustand zu erreichen, sodass namentlich $d\,2\psi$ und in Folge dessen $\delta\varkappa$ grösser ist, als hier berechnet wurde.

Man kann, anstatt dass man ψ und Δ in der Nähe des Haupteinfallswinkels $\overline{\varphi}$ beobachtet, auch $\overline{\varphi}$ direct und einen Winkel λ bestimmen, dessen trigonometrische Tangente den Werth $\mathrm{tg}^2\overline{\psi}$ hat. So ist z. B. Jamin verfahren, indem er zwei Spiegel des zu untersuchenden Metalles parallel einander gegenüber stellte und nun den Einfallswinkel aufsuchte, unter dem nach zweimaliger Reflexion das Licht wieder linear polarisirt war. Der Analysator ergibt den Winkel λ. Durch dies Verfahren erlangt man für $\varkappa$ die doppelte Genauigkeit im Vergleich zu dem vorigen, für U dagegen keine ge-

naueren Resultate, wie ich mich durch Versuche mit zwei Stahlspiegeln überzeugte. Denn da:

$$\left(\frac{d\,\Delta}{d\,\varphi}\right)_{\varphi=\bar{\varphi}} = -\frac{1+S^2}{n\varkappa}$$

ist (cf. p. 489), und da $d\Delta = 0{,}2^0$ beträgt, so müssen, falls beide Methoden gleich genaue Resultate geben sollten, für Silber $d\varphi = 3'$, für Stahl $d\varphi = 2'$ sein; mit einer solchen Genauigkeit kann man aber nur bei sehr guten Spiegeln $\bar{\varphi}$ direct bestimmen. Das ganze Verfahren leidet aber hauptsächlich an dem Uebelstand, dass zwei Spiegel des zu untersuchenden Materials vorausgesetzt werden und die Justirung derselben ist zeitraubender, als bei der ersteren Methode.

Fassen wir die Resultate des Vorigen kurz zusammen: Für alle Metalle wird $U = n\sqrt{1+\varkappa^2}$ durch Beobachtung der relativen Verzögerung Δ oder des Haupteinfallswinkels $\bar{\varphi}$ mit grosser Genauigkeit gewonnen. U weicht meist wenig von dem Absorptionscoëfficienten $n\varkappa$ ab, sodass man also die *Durchsichtigkeit eines Metalls durch Reflexionsbeobachtungen genau bestimmen kann.* Eine zweite optische Constante wird mit einer ähnlichen Genauigkeit nur bei den Metallen gewonnen, welche einen grossen Brechungsexponenten n besitzen. Bei diesen ist zugleich $\varkappa$ klein. Man findet n durch Beobachtung der absorbirten Intenistät J', $\varkappa$ durch die des Azimuths ψ der wiederhergestellten Polarisation.

Ob ersteres oder letzteres günstiger ist, kann ich hier nicht feststellen, da mir die Erfahrung über die erstere Methode fehlt und sie überhaupt noch nie angestellt ist. Ich vermuthe aber, schon allein weil bei ihr n auch durch Fehler von U beeinflusst wird, dass stets die directe Bestimmung von $\varkappa$ durch die letztere Methode vorzuziehen sein wird.

§ 6. Beobachtungen.

I. Die Constanten der Metalle für Natriumlicht.

In den nachfolgenden Tabellen finden sich die Resultate der Beobachtungen, die ich über ψ und Δ in der Umgebung des Haupteinfallswinkels angestellt habe. Die Methode der Beobachtung ist die von mir früher angewandte.[1]) Betreffs

1) P. Drude, Wied. Ann. **34.** p. 489. 1888.

der genaueren Beschreibung verweise ich auf die dortigen Angaben. Ich bemerke hier nur noch, dass der Polarisator stets in zwei zur Einfallsebene um 45° symmetrisch gedrehte Lagen gestellt wurde, und dass auf diese Weise durch Differenzbildung der Lagen der Analysator 2ψ direct gefunden wird, ohne dass man dessen Normalstellungen zu kennen braucht. Der Nullpunkt des Compensators schwankt zwischen 36,06 und 36,11. Er scheint nur von der Temperatur abhängig zu sein und wurde daher nur an jedem neuen Beobachtungstage oder falls sich sonst die Temperatur stärker geändert hatte, neu bestimmt. Die Umdrehungen der Compensatorschraube von der Nulllage aus müssen mit 20,18 multiplicirt werden, um die Verzögerung Δ in Graden zu erhalten. Für die mitgetheilten Beobachtungen wächst C, falls Δ abnimmt. Bei demselben Spiegel wächst also C, falls er verunreinigt wird. — Alle mitgetheilten Werthe sind die Mittel aus mindestens 4 Einstellungen. Die Spiegel wurden stets in zwei um 90° gegeneinander gedrehten Lagen beobachtet, um den Einfluss einiger etwa übrig gebliebener Kratzen zu eleminiren. Unten angehängte Indices 1 und 2 bezeichnen die in diesen Lagen erhaltenen Werthe, während die entsprechenden Buchstaben ohne Index den Mittelwerth aus den obigen bedeuten. C bedeutet die an der Compensatorschraube abgelesene Zahl.

Die Beobachtungen sind möglichst rasch nach der Herstellung des Spiegels gemacht, um eine Verunreinigung durch atmosphärische Einflüsse zu vermeiden. Wurde bei mehreren Einfallswinkeln beobachtet, so wurden zum Schluss wieder Controleinstellungen bei dem anfänglichen Einfallswinkel gemacht, bei welchem unmittelbar nach der mechanischen Reinigung Δ beobachtet war. Da auf diese Weise eine Spiegelfläche nie älter als 2 Stunden war, so ergaben sich keine Differenzen gegen die Anfangswerthe.

Für jeden Einfallswinkel sind die Grössen tg Q und S nach Formel (2) bestimmt.

Mit Hülfe ihrer Mittelwerthe wurden die Constanten nach den Formeln (3) berechnet,[1]) wobei ich nur noch be-

1) Wie schon oben bemerkt, ist in den Formeln $1/S^4$ gegen 1 ver-

merke, dass dieselben, falls Beobachtungen bei mehreren Einfallswinkeln, deren Anzahl N sei, gemacht sind, übergehen in:

$$n = S \cos Q \left(1 + \frac{1}{2S^2} \frac{\Sigma \sin^2 \varphi}{N}\right),$$

und analog die übrigen Formeln, wobei nun S und Q jene Mittelwerthe bedeuten.

Die Werthe der Intensität J des bei senkrechter Incidenz reflectirten Lichtes, falls das einfallende Licht die Intensität 100 hat, sind nach Formel (1) berechnet. J ist angegeben, weil das Reflexionsvermögen eines Metalls directes Interesse hat und zur Charakteristik seiner optischen Eigenschaften mit gehört.

Die Werthe des Haupteinfallswinkels $\overline{\varphi}$ und des Hauptazimuths $\overline{\psi}$ sind nach den Formeln[2]) berechnet:

$$\cos \overline{\varphi} = \frac{1}{U}\left(1 - \frac{1}{2U^2}\frac{1+3\varkappa^2}{1+\varkappa^2}\right), \quad \operatorname{tg} 2\overline{\psi} = \varkappa\left(1 + \frac{1}{U^2}\right).$$

Die Herstellungsart der Spiegel habe ich in § 4 ausführlich beschrieben, ich gebe daher bei den einzelnen Metallen nur kurz an, nach welcher schliesslichen Behandlungsweise die mitgetheilten Zahlen gewonnen sind.

Die Grösse der Spiegel betrug im Durchschnitt etwa 4 qcm. Die Grösse der benutzten spiegelnden Stelle (cf. p. 497) war aber sehr verschieden, zuweilen, wenn ich nicht eine grössere Stelle kratzenfrei herstellen konnte, nur 4 qmm.

---

nachlässigt. Die Formeln würden in zweiter Näherung, d. h. mit Vernachlässigung von $1/S^6$ gegen 1, lauten:

$$n = S \cos Q \left(1 + \frac{\sin^2\varphi}{2S^2} + \frac{\sin^4\varphi}{8S^4}(4\sin^2 Q - 1)\right),$$

$$n\varkappa = S \sin Q \left(1 - \frac{\sin^2\varphi}{2S^2} - \frac{\sin^4\varphi}{8S^4}(1 - 4\cos^2 Q)\right),$$

$$\varkappa = \operatorname{tg} Q \left(1 - \frac{\sin^2\varphi}{S^2} + \frac{\sin^4\varphi}{S^4}\cos^2 Q\right).$$

Da Q ein Winkel in der Nähe von $\pi/2$ ist, so würde das neu hinzugefügte Correctionsglied zweiter Näherung bei n am grössten werden. S^2 ist bei Kupfer unter allen Metallen am kleinsten, nämlich gleich 8. In diesem Falle beträgt die Correction von n durch Berücksichtigung der zweiten Näherung 0,4 Proc. Man ist durchaus berechtigt, die zweite Näherung bei allen Metallen fortzulassen.

1) P. Drude, Wied. Ann. **36.** p. 546. Formel (9) 1889.

Die Metalle sind rein, falls nicht ein anderes ausdrücklich bemerkt ist. Die angegebenen Analysen verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. Jannasch, welcher sie unter seiner Aufsicht im chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen anfertigen liess.

Silber.

a) **Feinsilbermünze**, ungeglüht, d. h. noch in dem harten Zustand, der durch die Prägung erzeugt ist.

Gefeilt: $\varphi = 45^0$ . . . . . $C = 37{,}25$,
auf Schmirgelpapier Nr. 0000 gerieben $C = 37{,}25$.

Dies ist ein Beweis, dass Silber auf Schmirgelpapier rein bleibt.

Geschmirgelt und mit Polirstahl gestrichen:

φ	70	71	72	73	74	75	76	77
$2\psi_1$	87°34′	87°31′	87° 7′	87°29′	87° 9′	87°33′	86°39′	86°59′
$2\psi_2$	88 14	88 8	87 45	87 51	87 48	87 43	87 45	87 45
2ψ	87 54	87 50	87 26	87 40	87 28	87 38	87 12	87 22
C_1	39,55	39,70	39,89	40,06	40,25	40,45	40,65	40,89
C_2	39,48	39,65	39,82	40,04	40,23	40,43	40,65	40,86
$\pi - \Delta$	68°48′	71°54′	75°30′	79°27′	83°24′	87°18′	91°30′	96° 0′
log tg Q	1,405	1,400	1,334	1,393	1,351	1,383	1,311	1,335
log S	0,5764	0,5782	0,5775	0,5756	0,5754	0,5774	0,5787	0,5798

Mittel: log tg $Q = 1{,}364$, log $S = 0{,}5774$,
$n\varkappa = 3{,}65$, $n = 0{,}169$, $\varkappa = 21{,}7$.

Dieselbe Münze geschmolzen und abgekühlt (cf. oben):

$\varphi = 70$; $2\psi = 87{,}9^0$; $C = 39{,}54$.

b) **Galvanisch niedergeschlagenes Silber** aus einer Cyan-Silber-Kaliumlösung. Die Anode bestand aus chemisch reinem Silber.

Geschmirgelt und mit Polirstahl gestrichen:

φ	70	71	72	73	74	75	76	77
$2\psi_1$	88° 7′	88°12′	88° 1′	87°50′	87°26′	87°56′	87°57′	87°52′
$2\psi_2$	87 1	87 3	86 47	87 29	87 30	87 13	86 46	86 53
2ψ	87 34	87 37	87 24	87 39	87 28	87 34	87 22	87 23
C_1	39,52	39,68	39,88	40,06	40,25	40,45	40,67	40,90
C_2	39,58	39,66	39,92	40,13	40,30	40,49	40,69	40,91
$\pi - \Delta$	69°24′	71°54′	76°24′	80°15′	83°51′	87°57′	92° 3′	96°32′
log tg Q	1,343	1,360	1,331	1,380	1,352	1,371	1,337	1,337
log S	0,5715	0,5782	0,5705	0,5694	0,5719	0,5723	0,5747	0,5758

Mittel: log tg $Q = 1{,}355$, log $S = 0{,}5730$,
$n\varkappa = 3{,}62$, $n = 0{,}170$, $\varkappa = 21{,}2$.

c) Auf chemischem Wege hergestelltes Silber. Aus einer Lösung von chemisch reinem Silbernitrat fällte ich mit Salzsäure Chlorsilber, dasselbe wurde abfiltrirt, gewaschen und durch Glühen mit kohlensaurem Kali reducirt. Das entstandene Silberkorn wurde breit gehämmert und gab so einen Spiegel von ca. 2 qcm Grösse und 2 mm Dicke. Zunächst wurde derselbe in dem gehämmerten Zustande untersucht. Das Silber war dadurch recht hart geworden.

Geschmirgelt und mit Polirstahl gestrichen.

φ	70	71	72	73	74	75	76	77
$2\psi_1$	87°43′	87°12′	87° 4′	87°17′	86°41′	87°10′	87°18′	87°13′
$2\psi_2$	87 16	87 18	87 2	86 37	86 33	86 49	87 7	86 40
2ψ	87 30	87 15	87 3	86 57	86 37	87 0	87 13	86 57
C_1	39,44	39,61	39,79	39,98	40,16	40,37	40,59	40,83
C_2	39,53	39,69	39,85	40,05	40,23	40,44	40,66	40,90
$\pi - \Delta$	68°16′	71°30′	74°54′	78°54′	82°30′	86°48′	91° 6′	95°54′
log tg Q	1,328	1,296	1,273	1,265	1,225	1,280	1,313	1,271
log S	0,5807	0,5814	0,5822	0,5800	0,5823	0,5812	0,5818	0,5806

Mittel: log tg $Q = 1{,}281$, log $S = 0{,}5813$,

$n\varkappa = 3{,}69$, $n = 0{,}206$, $\varkappa = 18{,}0$.

d) Dasselbe Silber wie c), weich geglüht:

$$2\psi_1 = 2\psi_2, \quad C_1 = C_2.$$

φ	70	71	72	73	74	75	76	77
2ψ	87°48′	87°43′	87°21′	87°13′	87°42′	87°18′	87°17′	87°12′
$\pi - \Delta$	68 24	71 12	74 59	78 21	81 54	86 30	90 42	95 0
log tg Q	1,384	1,376	1,320	1,304	1,392	1,326	1,324	1,309
log S	0,5796	0,5838	0,5814	0,5841	0,5869	0,5834	0,5848	0,5875

Mittel: log tg $Q = 1{,}342$, log $S = 0{,}5839$,

$n\varkappa = 3{,}71$, $n = 0{,}180$, $\varkappa = 20{,}6$.

Ich bemerke zu den Tabellen, dass die Differenzen in den Lagen 1 und 2 noch durch feine Kratzen des Polirstahles, die kaum mit dem Mikroskop wahrnehmbar waren, hervorgerufen sind. Der Polirstahl wurde immer abwechselnd in einer Richtung und dann in der darauf senkrechten geführt, bei der letzten Politur wurden immer nur ein bis drei Striche in einer Richtung gethan, und doch machte sich, wenigstens bei a, b, c, auch durch die Beobachtungen die letzte Richtung bemerklich. Ich hätte diese feinsten Kratzen durch Rollen mit einem Stahl zudrücken können, indess war ich bei diesen Beobachtungen noch nicht auf die Rollmethode gekommen, und andererseits überzeugte ich mich beim Spiegel d direct, dass man bei diesen kleinen Differenzen von $2\psi_1 - 2\psi_2$ das Mittel sehr nahe dem wahren erhält.

Die Tabellen lehren, *dass die bisherige Meinung, dass verschiedene Sorten Silber verschiedene optische Constanten besässen, unbegründet ist*, mindestens sind ihre Differenzen bedeutend kleiner als sie früher angegeben wurden. So hat Haughton[1]) für zwei Silbersorten, die sich sogar in demselben Härtezustand befanden, nämlich gewalzt waren, solche Werthe für $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}$ beobachtet, dass sich nach ihnen berechnet $n\varkappa = 2{,}85$, resp. 4,5 und $\varkappa = 7{,}7$, resp. 11,3.

Es stimmen zwar auch die Spiegel a, b, d besser untereinander überein und der härteste Spiegel c weicht mehr von ihnen ab. Wenn es auch sehr wahrscheinlich ist, dass die Härte eines Metalles einen gewissen, allerdings geringen, Einfluss auf die optischen Eigenschaften hat, so sehe ich denselben hier, wo die Abweichung nur in einer kleinen Aenderung des 2ψ und dadurch hervorgerufenen grossen Aenderung des $\varkappa$ besteht, doch als noch nicht genügend constatirt an. Ich habe daher von allen vier Spiegeln die Mittelwerthe genommen, und es folgt so für Silber:

$$n\varkappa = 3{,}67; \quad n = 0{,}181; \quad \varkappa = 20{,}2;$$
$$U^2 = 13{,}8; \quad J = 95{,}3;$$
$$\overline{\varphi} = 75^0\,42'; \quad \overline{\psi} = 43^0\,35'.$$

Gold.

a) Feingoldplatte, weich geglüht. Geschmirgelt und mit Polirstahl gestrichen.

φ	67	68	69	70	71	72	73	74
$2\psi_1$	83° 6′	83°13′	83° 3′	83° 6′	82°51′	83°19′	83°10′	82°55′
$2\psi_2$	83 31	83 39	83 31	83 28	83 3	83 15	83 34	83 27
2ψ	83 19	83 26	83 17	83 17	82 57	83 17	83 22	83 11
C_1	39,70	39,86	40,01	40,17	40,34	40,52	40,73	40,92
C_2	39,68	39,84	39,99	40,15	40,32	40,50	40,69	40,90
$\pi - \Delta$	72°15′	75°30′	78°28′	81°36′	85° 0′	88°45′	92°48′	96°48′
log tg Q	0,910	0,925	0,920	0,924	0,906	0,929	0,934	0,919
log S	0,4720	0,4711	0,4734	0,4753	0,4764	0,4757	0,4741	0,4740

Mittel: log tg $Q = 0{,}921$, log $S = 0{,}4740$,

$n\varkappa = 2{,}81$, $n = 0{,}373$, $\varkappa = 7{,}50$.

b) Galvanisch niedergeschlagenes Gold, aus einer Cyan-Gold-Kaliumlösung. Die Anode bestand aus chemisch reinem Gold. Geschmirgelt und mit Polirstahl gestrichen.

1) S. Haughton, Phil. Trans. 1. p. 87. 1863; W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 142. 1884.

φ	67	68	69	70	71	72	73	74
$2\psi_1$	83°31′	83°40′	83°38′	83°47′	83°30′	83°34′	83°15′	83°51′
$2\psi_2$	83 54	83 13	83 30	83 42	83 22	83 25	83 23	83 41
2ψ	83 42	83 26	83 34	83 45	83 26	83 30	83 19	83 46
C_1	39,67	39,82	40,00	40,15	40,32	40,52	40,71	40,91
C_2	39,64	39,80	39,96	40,13	40,31	40,50	40,70	40,89
$\pi - \Delta$	71°36′	74°76′	78° 3′	81°12′	84°58′	88°45′	92°48′	96°36′
log tg Q	0,934	0,923	0,938	0,955	0,937	0,943	0,931	0,959
log S	0,4772	0,4782	0,4766	0,4785	0,4766	0,4757	0,4743	0,4754

Mittel: log tg $Q = 0{,}940$, log $S = 0{,}4766$,

$n\varkappa = 2{,}83$, $n = 0{,}359$, $\varkappa = 7{,}89$.

Mittel aus a) und b):

$n\varkappa = 2{,}82$; $n = 0{,}366$; $\varkappa = 7{,}70$;

$U^2 = 8{,}08$; $J = 85{,}1$;

$\overline{\varphi} = 72°18'$; $\overline{\psi} = 41°39'$.

18karätiges Gold.

Die Analyse ergab:

Gold	75,0	Proc.
Silber	11,1	„
Kupfer	13,8	„
Eisen	0,6	„

Geschmirgelt und mit Polirstahl gestrichen.

φ	67	69	71	73
$2\psi_1$	80° 20′	80° 33′	80° 7′	80° 1′
$2\psi_2$	81 2	80 47	80 37	80 42
2ψ	80 41	80 40	80 22	80 21
C_1	39,50	39,80	40,16	40,53
C_2	39,44	39,75	40.09	40,46
$\pi - \Delta$	67° 48′	73° 36′	80° 54′	88° 30′
log tg Q	0,752	0,766	0,765	0,769
log S	0,5064	0,5102	0,5069	0,5065

Mittel: log tg $Q = 0{,}763$, log $S = 0{,}5075$,

$n\varkappa = 3{,}04$, $n = 0{,}570$, $\varkappa = 5{,}31$.

Kupfer.

Beim Kupfer zeigt sich nicht eine solch starke Abhängigkeit des 2ψ von matter Politur, als wie bei Silber und Gold. Wenn die Politur schon annähernd gut ist, so wächst 2ψ durch Entfernung der letzten Kratzen nur noch um etwa 1,5°. Für $\varphi = 45°$ ergab ein gefeiltes Kupferstück $C_1 = 37{,}25$: dasselbe Stück geschmirgelt zeigte $C_1 = 37{,}25$, d. h. Kupfer wird durch Schmirgeln nicht verunreinigt. Es sind daher alle Spiegel geschmirgelt und mit dem Polirstahl gestrichen.

Differenzen zwischen $2\psi_1$ und $2\psi_2$ rühren von demselben Grunde, wie beim Silber her.

a) Unreines Kupfer, gewalzt. Die Analyse ergab,

Kupfer . . . 99,03 Proc.
Zinn . . . . 0,31 „
Eisen . . . . 0,43 „
Blei, Phosphor, Arsen in Spuren.

φ	70	71	72	73
$2\psi_1$	77° 34′	77° 16′	77° 24′	77° 27′
$2\psi_2$	76 7	76 13	76 13	76 37
2ψ	76 51	76 45	76 49	77 2
C_1	40,26	40,42	40,61	40,81
C_2	41,24	40,43	40,60	40,81
$\pi - \Delta$	83° 42′	87° 3	91° 0′	95° 0′
log tg Q	0,629	0,627	0,630	0,636
log S	0,4585	0,4604	0,4591	0,4584

Mittel: log tg $Q = 0{,}631$, log $S = 0{,}4591$
$nx = 2{,}65$; $n = 0{,}691$; $x = 3{,}84$.

b) dasselbe Kupfer, weich geglüht.

φ	70	71	72	73
$2\psi_1$	76° 58′	76° 19′	77° 40′	77° 3′
$2\psi_2$	77 16	77 4	76 23	77 11
2ψ	77 7	76 42	77 1	77 7
C_1	40,29	40,43	40,66	40,83
C_2	40,27	40,44	40,63	40,85
$\pi - \Delta$	84° 6′	87° 18′	91° 30′	95° 30′
log tg Q	0,638	0,626	0,637	0,639
log S	0,4557	0,4587	0,4553	0,4546

Mittel: log tg $Q = 0{,}635$; log $S = 0{,}4561$
$nx = 2{,}63$; $n = 0{,}681$; $x = 3{,}86$.

c) electrolytisch niedergeschlagenes reines Kupfer, aus Ocker.

Spiegelfläche parallel der Electrodenfläche.

φ	70	71	72	73
$2\psi_1$	76° 52′	76° 55′	70° 46′	77° 2′
$2\psi_2$	76 52	76 44	76 46	76 29
2ψ	76 52	76 50	76 46	76 45
C_1	40,28	40,46	40,64	40,84
C_2	40,29	40,48	40,65	40,84
$\pi - \Delta$	84° 8′	88° 8′	91° 42′	95° 30′
log tg Q	0,630	0,631	0,628	0,626
log S	0,4552	0,4525	0,4538	0,4547

Mittel: log tg $Q = 0{,}629$; log $S = 0{,}4541$
$nx = 2{,}62$; $n = 0{,}687$; $x = 3{,}81$.

d) electrolytisches Kupfer. Es ist aus derselben Platte wie c), doch ist die Spiegelfläche senkrecht zur Electrode.

φ	70	71	72	73
$2\psi_1$	77° 19′	77° 12′	77° 33′	77° 44′
$2\psi_2$	78 2	77 43	78 9	78 8
2ψ	77 40	77 27	77 51	77 56
C_1	40,28	40,45	40,66	40,84
C_2	40,28	40,44	40,64	40,85
$\pi - \Delta$	84° 8′	87° 42′	91° 42′	95° 30′
log tg Q	0,658	0,652	0,667	0,668
log S	0,4554	0,4558	0,4538	0,4544

Mittel: log tg $Q = 0{,}661$; log $S = 0{,}4548$

$n\varkappa = 2{,}63$; $n = 0{,}640$; $\varkappa = 4{,}10$.

e) Kupferstück c) ausgeglüht.

φ	70	71	72	73
$2\psi_1$	78° 3′	78° 6′	78° 23′	78° 5′
$2\psi_2$	77 42	77 9	77 10	77 5
2ψ	77 52	77 37	77 46	77 35
C_1	40,27	40,50	40,67	40,85
C_2	40,29	40,48	40,65	40,86
$\pi - \Delta$	84° 8′	88° 32′	91° 54′	95° 42′
log tg Q	0,665	0,658	0,664	0,655
log S	0,4554	0,4496	0,4522	0,4530

Mittel: log tg $Q = 0{,}661$; log $S = 0{,}4525$

$n\varkappa = 2{,}62$; $n = 0{,}638$; $\varkappa = 4{,}10$.

f) Kupferstück d) ausgeglüht.

φ	70	71	72	73
$2\psi_1$	78° 7′	77° 40′	77° 43′	77° 45′
$2\psi_2$	77 36	77 7	77 22	77 35
2ψ	77 52	77 24	77 33	77 40
C_1	40,27	40,48	40,65	40,85
C_2	40,28	40,44	40,67	40,86
$\pi - \Delta$	84° 8′	87° 54′	91° 54′	95° 42′
log tg Q	0,665	0,650	0,656	0,658
log S	0,4554	0,4542	0,4522	0,4530

Mittel: log tg $Q = 0{,}657$; log $S = 0{,}4537$

$n\varkappa = 2{,}62$; $n = 0{,}644$; $\varkappa = 4{,}08$.

g) Kupferstück c) bis zum Schmelzen erhitzt und wieder abgekühlt.

φ	70	71	72	73
$2\psi_1$	77° 17′	77° 48′	77° 20′	77° 28′
$2\psi_2$	77 19	77 26	77 19	77 23
2ψ	77 18	77 37	77 20	77 26

C dasselbe wie bei c).

$n\varkappa = 2{,}62$; $n = 0{,}651$; $\varkappa = 4{,}02$.

Tabelle a) und b) zeigen, dass das Ausglühen gewalzten Kupfers auf die optischen Eigenschaften desselben keinen oder einen verschwindend kleinen Einfluss hat.

Aus den Tabellen c) und d) scheint zu folgen, dass das electrolytisch niedergeschlagene Kupfer sich krystallinisch verhält. Hr. Voigt[1]) hat diese Thatsache in Bezug auf das elastische Verhalten an electrolytischem Kupfer aus Ocker constatirt, indem er im Torsionscoëfficienten Unterschiede von 15 Proc. fand, je nach der Orientirung der tordirten Stäbchen. Optisch müsste sich das electrolytisch niedergeschlagene Kupfer wie ein einaxiger Krytall verhalten, dessen Axe senkrecht zur Electrodenfläche steht. Durch die Tabelle c) wären dann die Werthe der Constanten gegeben, welche in Richtungen senkrecht zur optischen Axe stattfänden, durch die Tabelle d) die Mittelwerthe aus diesen und den für die Richtung der optischen Axe giltigen Constanten. Es würde so folgen:

In Richtung der optischen Axe, d. h. senkrecht zur Electrode:

$$n_1 \varkappa_1 = 2{,}64, \quad n_1 = 0{,}594, \quad \varkappa_1 = 4{,}46$$

senkrecht zur optischen Axe, d. h. parallel zur Electrode:

$$n_2 \varkappa_2 = 2{,}62, \quad n_2 = 0{,}687, \quad \varkappa_2 = 3{,}81.$$

Tabelle e) und f) zeigen, dass durch Ausglühen jener Unterschied der Richtungen verschwindet und dass dann die Constanten den Mittelwerth der vorigen annehmen, was auch plausibel ist. — Die Erhitzung ist bis zum Schmelzen (Tabelle g) fortgesetzt aus einem unten angeführten Grunde.

Da ich übrigens dies optisch krystallinische Verhalten bis jetzt erst an obigen beiden Platten gefunden habe und ausserdem der Unterschied nur in dem immer etwas unsicherem 2ψ liegt, so halte ich weitere Versuche für die Bestätigung jener Ansicht durchaus nothwendig.

Jedenfalls erlauben die Tabellen, die Werthe für isotropes (geglühtes) reines Kupfer anzugeben, welche lauten:

$$n\varkappa = 2{,}62; \quad n = 0{,}641; \quad \varkappa = 4{,}08;$$

$$U^2 = 7{,}28; \quad J = 73{,}2,$$

$$\overline{\varphi} = 71^0\,35'; \quad \overline{\psi} = 38^0\,57'.$$

1) W. Voigt, Berl. Ber. Juli 1883.

Platin.

a) rein. Geteilt: $\varphi = 75^0$,

$2\psi_1 = 63^0\,30'$, $C_1 = 39{,}74$,

$2\psi_2 = 57^0\,50'$, $C_2 = 39{,}82$.

Geschmirgelt und mit Polirstahl gestrichen.

φ	75	76	77	78
$2\psi_1$	$65^0\,47'$	$65^0\,22'$	$65^0\,24'$	$65^0\,37'$
$2\psi_2$	65 41	65 40	65 18	65 30
2ψ	65 44	65 31	65 21	65 34
C_1	39,64	39,88	40,18	40,45
C_2	39,69	39,93	40,18	40,45
$\pi - \Delta$	$71^0\,48'$	$76^0\,36'$	$82^0\,15'$	$87^0\,39'$
log tg Q	0,324	0,330	0,334	0,342
log S	0,6840	0,6830	0,6788	0,6791

Mittel: log tg $Q = 0{,}332$, log $S = 0{,}6812$.

$n\varkappa = 4{,}26$; $n = 2{,}06$; $\varkappa = 2{,}06$;

$U^2 = 22{,}5$; $J = 70.1$;

$\overline{\varphi} = 78^0\,30'$; $\overline{\psi} = 32^0\,35'$.

Ich bemerke, dass die hier angegebenen Werthe von 2ψ und Δ nicht gleichzeitig beobachtet sind, sondern dass die Werthe von C noch vor der höchsten Politur beobachtet wurden. Weil letztere infolge der Härte des Platins nur durch sehr langes Streichen mit dem Stahl erreicht werden konnte, so verunreinigte sich der Spiegel schliesslich ein wenig, sodass die Ablesungen C zuletzt, wo die definitiven Werthe von 2ψ beobachtet sind, um 0,20 höher waren. Indess überzeugte ich mich, dass diese geringe Verunreinigung auf ψ keinen Einfluss ausübte, indem kurzes Reiben mit einem absichtlich nicht durch Schmirgeln gereinigtem Stahl, sodass dieser nur den Spiegel verunreinigte, ohne ihn zu glätten, C bedeutend mehr vergrösserte, ohne dass 2ψ merklich wuchs. — Andererseits erreichte ich durch Poliren mit Pariser Roth, wobei allerdings noch nicht alle Kratzen verschwunden waren:

$\varphi = 75$, $2\psi_1 = 65^0\,10'$, $C_1 = 39{,}70$,

$2\psi_2 = 64\;\;0$, $C_2 = 39{,}70$,

$2\psi = 64\;35$, $C = 39{,}70$,

d. h. es war so bei fast reinem Spiegel der normale Werth von 2ψ nahe erreicht.

b) Mit etwas Iridium verunreinigt:

$\varphi = 75,\quad 2\psi_1 = 64^0\,14',\quad C_1 = 39{,}73,$
$2\psi_2 = 64\ 25,\quad C_2 = 39{,}73,$
$2\psi = 64\ 20,\quad \pi - \Delta = 73^0\,12',$
$\log \mathrm{tg}\, Q = 0{,}299,\quad \log S = 0{,}6727.$
$n\varkappa = 4{,}12;\quad n = 2.15;\quad \varkappa = 1{,}92.$

Von nun an ist immer nur bei einem Einfallswinkel beobachtet, weil, wie die vorigen Tabellen zeigen, sich schon dann eine erhebliche Genauigkeit ergibt und die Abweichungen, welche verschiedene Stücke desselben Materiales bei unedlen Metallen infolge der grösseren Schwierigkeit, mit welcher der normale Zustand zu erreichen ist, aufweisen, die Beobachtungsfehler übertreffen, welche durch Beschränkung der Beobachtungen auf einen Einfallswinkel entstehen.

Nickel.

a) Solides Stück.

Gefeilt: $\varphi = 75,\quad 2\psi_1 = 61^0\,30',\quad C_1 = 40{,}35,$
$2\psi_2 = 59\ 30,\quad C_2 = 40{,}60.$

Geschmirgelt und mit Pariser Roth polirt:

$\varphi = 75^0,\quad 2\psi_1 = 63^0\,14',\quad C_1 = 40{,}35,$
$2\psi_2 = 62\ 54,\quad C_2 = 40{,}38,$
$2\psi = 63\ 4,\quad \pi - \Delta = 85^0\,50',$
$\log \mathrm{tg}\, Q = 0{,}293,\quad \log S = 0{,}5850.$
$n\varkappa = 3{,}32;\quad n = 1{,}80;\quad \varkappa = 1{,}84.$

b) Anderes solides Stück, aus der chemischen Fabrik Trommsdorff in Erfurt.

Geschmirgelt und mit Pariser Roth polirt:

$\varphi = 75^0,\quad 2\psi_1 = 63^0\,27',\quad C_1 = 40{,}37,$
$2\psi_2 = 63\ 23,\quad C_2 = 40{,}39,$
$2\psi = 63\ 25,\quad \pi - \Delta = 86^0\,3',$
$\log \mathrm{tg}\, Q = 0{,}299,\quad \log S = 0{,}5837.$
$n\varkappa = 3{,}32;\quad n = 1{,}77;\quad \varkappa = 1{,}87.$

c) Electrolytisch niedergeschlagenes Nickel aus einem Bade von Nickeloxydammoniak.

Geschmirgelt und mit Pariser Roth polirt:

$$\varphi = 75^0, \quad 2\psi_1 = 63^0\ 7', \quad C_1 = 40{,}37,$$
$$2\psi_2 = 63\ 18, \quad C_2 = 40{,}38,$$
$$2\psi = 63\ 13, \quad \pi - \Delta = 86^0\ 0',$$
$$\log \operatorname{tg} Q = 0{,}296, \quad \log S = 0{,}5840.$$
$$n\varkappa = 3{,}32; \quad n = 1{,}79; \quad \varkappa = 1{,}85.$$

Mittel aus a) b) und c):

$$n\varkappa = 3{,}32; \quad n = 1{,}79; \quad \varkappa = 1{,}86;$$
$$U^2 = 14{,}2; \quad J = 62{,}0;$$
$$\overline{\varphi} = 76^0\ 1', \quad \overline{\psi} = 31^0\ 41'.$$

Kupfer-Nickellegirung.
(Münzlegirung, 75 Proc. Kupfer, 25 Proc. Nickel.)
Geschmirgelt und mit Pariser Roth polirt:

$$\varphi = 75^0, \quad 2\psi_1 = 67^0\ 51', \quad C_1 = 40{,}43,$$
$$2\psi_2 = 65\ 0, \quad C_2 = 40{,}47,$$
$$2\psi = 66\ 26, \quad \pi - \Delta = 87^0\ 32',$$
$$\log \operatorname{tg} Q = 0{,}360, \quad \log S = 0{,}5741.$$
$$n\varkappa = 3{,}32; \quad n = 1{,}55; \quad \varkappa = 2{,}14.$$

Stahl.

Stahl hat vor allen anderen Metallen den Vortheil, dass 2ψ von etwaigen Kratzen sehr wenig abhängig ist. Wenn man Stahl auf Schmirgelpapier Nr. 0 in einer Richtung reibt, so erhält man eine Differenz in 2ψ von ca. 3°, dieselbe verschwindet aber schon nach Reiben auf Schmirgelpapier Nr. 000, obgleich dann die Politur noch recht matt ist.

$$\varphi = 75^0\ 17'$$

Geschmirgelt auf Papier Nr. 0000: $C = 40{,}14$; $2\psi = 75^0\ 19'$;
geschmirgelt und mit Pariser Roth polirt: $C = 40{,}05$; $2\psi = 75^0\ 39'$.

$$n\varkappa = 3{,}40; \quad n = 2{,}41; \quad \varkappa = 1{,}38;$$
$$U^2 = 17{,}7; \quad J = 58{,}5;$$
$$\overline{\varphi} = 77^0\ 3'; \quad \overline{\psi} = 27^0\ 49'.$$

Eisen.

Bei den folgenden Metallen habe ich öfter nach sehr grober mechanischer Bearbeitung, z. B. Feilen, die Werthe

von ψ und Δ nur für sehr intensives Licht feststellen können, nämlich für Sonnenlicht oder das Licht eines im Linnemann'schen Brenner glühenden Zirkonerdepräparates. Dasselbe strahlt ebenfalls weisses Licht aus, und wenn man die Werthe von ψ und Δ bei Natriumlicht finden will, so muss man zu C ungefähr 3 bis 10 Trommeltheile (d. h. 0,03 bis 0,10 C) addiren und von 2ψ ca. 20′ abziehen. Es kommt hier nur auf ungefähre Schätzung an, da die Beobachtungen im weissen Lichte nur gemacht sind, um die Reinheit des Spiegels controlliren zu können. Die Beobachtungen im weissen Lichte sind mit (w. L.) bezeichnet. Alle unbezeichneten sind im Natriumlicht gemacht.

$\varphi = 75°$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Gefeilt (w. L.)	39,96	40,56	55° 0′	43° 0′
Geschmirgelt 0[1])	40,20	40,59	53 16	47 16
„ 000	40,20	40,37	54 28	49 42
„ 0000	40,79	40,92	55 23	52 28

Bei Eisen ist der normale Zustand nicht völlig erreicht. Denn es waren die Kratzen zuletzt noch nicht ganz verschwunden, wie auch die Differenz $2\psi_1 - 2\psi_2$ der letzten Reihe zeigt. Es war zwar möglich, durch Pariser Roth eine höhere Politur zu erreichen, indess wurde dadurch der Spiegel bedeutend verunreinigt. Schon auf dem Schmirgelpapier 0000 ist dies geschehen, wie die Tabelle zeigt. Diese Verunreinigung fand, wie Zwischenbeobachtungen zeigten, nicht sofort statt, sondern ist erst zu jenem Betrage angewachsen, als der Eisenspiegel lange Zeit und mit grossem Drucke auf der Drehbank geschmirgelt wurde, um eine höhere Politur zu erzielen.

Es ist sehr merkwürdig, dass bei Stahl 2ψ so wenig von den Kratzen abhängt und bei Eisen so bedeutend. Es machen obige Umstände die Angabe der Constanten be Eisen unsicher, wie überhaupt bei einigen der nun folgenden Metalle die Genauigkeit der Constantenbestimmung nicht mehr so gross ist, wie bei den vorhergehenden, weil der

1) Die beigesetzten Zahlen bezeichnen die Schmirgelpapiersorte.

normale Zustand schwieriger erreicht wird und nicht immer erreicht ist. Trotzdem halte ich es aber für nützlich, die Constanten, auch wenn sie mit grösseren Unsicherheiten behaftet sind, anzugeben, da sie der Wahrheit jedenfalls näher kommen, als die Werthe, die aus den bisherigen Reflexionsbeobachtungen gewonnen sind. — In diesen Fällen, wo Politur und Reinheit nicht zugleich zu erreichen waren, ist für A der Werth angenommen, der sich bei einem Spiegel in der Lage, wo die Kratzen zur Einfallsebene parallel verlaufen, ergibt, dagegen für 2ψ der Werth im polirten Zustande. Letzterer kann durch Verunreinigung nicht stark entstellt werden, umso weniger, je grösser 2ψ, d. h. $\varkappa$ ist. Trotzdem ist natürlich bei der Herstellung der Politur darauf zu achten, dass der Spiegel möglichst rein bleibt.

Nach der obigen Tabelle für Eisen ist angenommen, dass $C = 40{,}20$ dem reinen Zustande entspricht. Ich halte $C = 39{,}96$ selbst für weisses Licht für zu niedrig und durch Fehler in der hier sehr schwierigen Beobachtung entstellt. Ferner ist 2ψ zu $55^0\,23'$ angenommen. Der Mittelwerth von $2\psi_1$ und $2\psi_2$ wäre jedenfalls bei der noch stattfindenden Differenz zwischen $2\psi_1$ und $2\psi_2$ im Betrage von 3^0 zu niedrig.

Man erhält dann für Eisen:

$$n\varkappa = 3{,}20; \quad n = 2{,}36; \quad \varkappa = 1{,}36;$$
$$U^2 = 15{,}8 \qquad J = 56{,}1;$$
$$\overline{\varphi} = 76^0\,30'; \quad \overline{\psi} = 27^0\,39'.$$

Die Werthe unterscheiden sich nur wenig von den betreffenden des Stahles.

Zink.

a) In eine kleine Form gegossen und darin schnell erkaltet.

$\varphi = 77^0\,0'$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Gefeilt	39,55	40,51	$72^0\,30'$	$61^0\,2'$
Mit Messer geschabt	39,69	40,04	68 30	64 46
Mit Stahl gerollt . (Kratzenfrei)	40,16	40,16	70 40	70 38

b) In einem Schmelztiegel langsam erkaltet.

$\varphi = 77^\circ 0'$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Gefeilt	39,58	40,57	72° 50′	57° 44′
Geschabt	39,53	39,90	72 38	65 18
Abgedreht (auf Drehbank)	39,59	39,85	72 18	67 18
Geschabt	39,54	40,06	68 39	62 31
Kurze Zeit gerollt / Noch einige Kratzen	39,75	39,85	70 18	69 38
Länger gerollt, kratzenfrei	39,85	39,91	70 28	70 41

c) Aus einem grösseren gegossenen Stück.

$\varphi = 77^\circ 0'$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Fein gefeilt	39,57	40,80	72° 18′	60° 18′
Grob gefeilt	39,55	40,05	70 18	65 58
Geschabt	39,60	40,04	68 25	62 42
Lange gerollt, kratzenfrei	40,41	40,47	71 9	70 1

Ich gebe hier die nach mehreren Methoden erhaltenen Werthe an, weil nach keiner der normale Zustand völlig erreicht ist, d. h. sodass das Metall rein und kratzenfrei zugleich war. Am besten ist dies noch beim Spiegel b) erreicht, wo im polirten Zustande des Spiegels C um 30 Trommeltheile grösser ist, als im reinen. In diesem Falle ist nach dem früher Erörterten die Wirkung der Verunreinigung auf 2ψ bei seiner Grösse jedenfalls sehr unbedeutend. Auch bei a) und c) ist dies angenommen, da der Werth von $2\psi_1$ im gefeilten Zustande immer noch über dem von 2ψ im polirten Zustande liegt.

So wurde angenommen, dass für den normalen Zustand die Werthe stattfinden:

bei Spiegel a) $C = 39{,}55$; $2\psi = 70^\circ 39'$;
„ „ b) $C = 39{,}57$; $2\psi = 70\ 34'$;
„ „ c) $C = 39{,}56$; $2\psi = 70\ 35$.

Die Constanten sind nicht für jeden Spiegel einzeln berechnet, da sie doch sehr genau zusammenfallen würden, sondern sie sind aus den für C und 2ψ sich ergebenden Mittelwerthen $C = 39{,}56$, $2\psi = 70^\circ 36'$ berechnet zu:

$$n\varkappa = 5{,}48; \quad n = 2{,}12; \quad \varkappa = 2{,}60;$$

$$U^2 = 34{,}6; \quad J = 78\,6;$$

$$\bar{\varphi} = 80^\circ 35'; \quad \bar{\psi} = 34^\circ 45'.$$

Auf Schmirgelpapier verunreinigt sich Zink bedeutend.

Zinn.

a) Aus einem grösseren gegossenen Stück.

$\varphi = 77^0$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Fein gefeilt	39,78	40,45	77° 2′	64° 12′
Gerollt (kurze Zeit, noch Kratzen)	40,11	40,15	75 42	71 42
Gerollt (lange, kratzenfrei)	40,34	40,32	75 2	75 5

b) Kleines, rasch erkaltetes Stück.

$\varphi = 77^0$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Grob gefeilt	39,80	40,44	75° 46′	69° 8′
Fein gefeilt	39,77	40,45	76 42	65 42
Gerollt (noch wenig Kratzen)	40,02	40,10	75 9	74 36
Lange gerollt (kratzenfrei)	40,12	40,17	75 34	75 26

Normaler Zustand:

Spiegel a) $C = 39{,}78$; $2\psi = 75^0\ 3'$;
Spiegel b) $C = 39{,}80$; $2\psi = 75\ 30$;
Mittel: $C = 39{,}79$; $2\psi = 75\ 17$.

Mit Hülfe dieser Werthe folgt:

$$n\varkappa = 5{,}25; \quad n = 1{,}48; \quad \varkappa = 3{,}55;$$
$$U^2 = 29{,}7; \quad J = 82{,}5;$$
$$\bar{\varphi} = 79^0\,57'; \quad \bar{\psi} = 37^0\,24'.$$

Wismuth.

a) Feinkrystallinisches, im Tiegel erkaltetes Stück.

$\varphi = 75^0$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Grob gefeilt . .	39,99	40,65	64° 50′	57° 32′
Fein gefeilt . .	39,95	40,69	63 54	57 50
Geschabt . . .	40,03	40,63	61 26	55 34
Gerollt	40,16	40,19	63 54	64 19

b) Frische Spaltfläche eines grob-krystallinischen Stückes.

(w. L.) $C_1 = 39{,}96$; $2\psi_1 = 64^0\ 42'$.
$C_2 = 39{,}93$; $2\psi_2 = 64\ 32$.

Da die Spaltfläche in zwei um 90° gedrehten Lagen für C und 2ψ dieselben Werthe ergibt, so können die optischen Differenzen nach den verschiedenen krystallographischen Richtungen im Wismuth nicht gross sein. Die Spaltfläche muss daher dieselben Resultate geben, wie das gegossene

Stück. Dies bestätigt die Tabelle. Die an der Spaltfläche gemachten Beobachtungen sind nicht zur weiteren Berechnung mit verwerthet, weil ihr reflectirtes Bild zu schlecht war. — Bei Spiegel a) ist der normale Zustand sehr nahe erreicht. Für ihn ist angenommen:

$$C = 40{,}00; \quad 2\psi = 64^0\ 7^0.$$

Daraus folgt:

$$n\varkappa = 3{,}66; \quad n = 1{,}90; \quad \varkappa = 1{,}93.$$

$$U^2 = 17{,}0; \quad P = 65{,}2.$$

$$\overline{\varphi} = 77^0\ 3', \quad \overline{\psi} = 31^0\ 57'.$$

Blei.

Blei konnte nur so behandelt werden, dass es mit dem Messer geschabt und dann mit dem Stahl gerollt wurde. Durch letzteres verunreinigt sich Blei nur sehr wenig.

a) rein.

$\varphi = 75^0$

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Kurze Zeit gerollt	40,17	—	61° 4′	—
Lange „ „	40,29	40,26	61 52	61° 26′

Normaler Zustand.

$$C = 40{,}17; \quad 2\psi = 61^0\ 39';$$

$$n\varkappa = 3{,}48; \quad n = 2{,}01; \quad \varkappa = 1{,}73.$$

$$U^2 = 16{,}1; \quad J = 62{,}1.$$

$$\overline{\varphi} = 76^0\ 42'; \quad \overline{\psi} = 30^0\ 45'.$$

b) unrein, durch 2,2 Proc. Zinn.

$\varphi = 75^0$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Kurze Zeit gerollt	40,22	—	58° 24′	—
Lange „ „	40,28	—	61 40	61° 47′

Normaler Zustand.

$$C = 40{,}22; \quad 2\psi = 61^0\ 43'.$$

$$n\varkappa = 3{,}44; \quad n = 1{,}97; \quad \varkappa = 1{,}74.$$

Aluminium.

a)

$\varphi = 75^0$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Geschabt	39,35	40,40	76° 18′	66° 46′
Gerollt { w. L. .	39,35	39,44	77 12	72 58
Gerollt { Natrium .	39,37	39,40	76 22	73 35
Kratzenfrei gerollt .	39,77	39,84	76 28	76 48

Normaler Zustand.

$C = 39{,}37$; $2\psi = 76^0\,38'$.

b)

$\varphi = 75^0$

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Kurze Zeit gerollt	39,34	39,42	76° 44′	73° 54′
Kratzenfrei gerollt	39,71	39,83	76 11	75 55

Normaler Zustand.

$C = 39{,}38$; $2\psi = 76^0\,3'$.

Mittel aus a) und b):

$C = 39{,}37$; $2\psi = 76^0\,20'$.

$n\varkappa = 5{,}23$; $n = 1{,}44$; $\varkappa = 3{,}64$.

$U^2 = 29{,}4$; $J = 82{,}7$.

$\overline{\varphi} = 79^0\,55'$; $\overline{\psi} = 37^0\,34'$.

Cadmium.

$\varphi = 75^0$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Gefeilt	39,76	39,91	78° 26′	64° 14′
Geschabt . . .	39,50	39,64	77 22	71 38
Kurze Zeit gerollt	39,52	39,57	77 19	75 0
Lange „ „	39,87	39,81	78 39	78 20

Normaler Zustand.

$C = 39{,}52$; $2\psi = 78^0\,29'$.

$n\varkappa = 5{,}01$; $n = 1{,}13$; $\varkappa = 4{,}43$.

$U^2 = 26{,}3$; $J = 84{,}7$.

$\overline{\varphi} = 79^0\,22'$; $\overline{\psi} = 38^0\,52'$.

Antimon.

$\varphi = 75^0$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Gefeilt	39,60	—	63° 42′	—
Geschabt	39,42	39,69	55 22	54° 6′
Geschmirgelt 0000	39,21	39,85	57 14	50 22
Lange geschmirgelt auf Drehbank	39,01	39,14	62 45	62 37

Antimon bildet insofern eine Ausnahme von den übrigen Metallen, als bei ihm auch C_1 stark von den Kratzen abhängt, indem es mit höherer Politur kleiner wird. — Nach der letzten Behandlung war der Spiegel fast kratzenfrei. — Während die vorigen Metalle von Zink an sämmtlich durch Schmirgeln verunreinigt werden, ist dies beim Antimon nicht der Fall. Es ist dies sehr günstig, da dadurch der normale Zustand wirklich erreicht werden konnte.

Aus den Zahlen der letzten Reihe der Tabelle folgt:

$$n\varkappa = 4{,}94; \quad n = 3{,}04; \quad \varkappa = 1{,}63.$$

$$U^2 = 33{,}7; \quad J = 70{,}1.$$

$$\overline{\varphi} = 80^0\ 26'; \quad \overline{\psi} = 29^0\ 35'.$$

Wood'sche Legirung.

(Bi = 50 Proc., Pb = 26,5 Proc., St = 13,5 Proc., Cd = 10 Proc.)

$\varphi = 75^0$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Grob gefeilt | w. L. | . . .	39,57	39,99	66° 42′	58° 22′
Fein gefeilt | w. L. | . . .	39,66	40,03	66 46	59 14
Fein gefeilt (Na)	39,68	40,05	67 42	59 50
Geschabt	39,80	40,38	67 42	61 2
Geschmirgelt 1 M	39,46	39,56	67 44	66 30
Geschmirgelt 0000 (kratzenfrei)	39,70	39,66	68 34	68 32

Der normale Zustand ist sehr nahe erreicht. Für ihn ist angenommen:

$$C = 39{,}51; \quad 2\psi = 68^0\ 33'.$$

Daraus folgt:

$$n\varkappa = 4{,}65; \quad n = 2\,03; \quad \varkappa = 2{,}29.$$

Magnesium.

Magnesium bot der Behandlung die grössten Schwierigkeiten. Es wurde durch Schmirgeln stark verunreinigt und ebenso durch Behandlung mit dem Polirstahl.

Es ergab sich:

$\varphi = 75^0$.

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Grob gefeilt	39,93	40,21	81° 22′	76° 6′
Fein gefeilt	40,36	40,76	84 34	71 22
Geschabt	39,91	40,38	83 42	77 42
Noch einmal geschabt .	39,99	40,50	85 14	76 0
„ „ „ .	39,90	40,36	85 42	74 46
Wenig mit Stahl gerollt	40,34	40,50	84 2	77 46
Dann wieder geschabt .	40,02	40,31	86 0	76 24

Für den normalen Zustand gültig ist angenommen:

$$C = 39{,}92; \quad 2\psi = 85^0\ 30'.$$

2ψ und dadurch $\varkappa$ und n sind unsicher.

Es folgt:

$$n\varkappa = 4{,}42; \quad n = 0{,}373; \quad \varkappa = 11{,}8.$$

$$U^2 = 19{,}6; \quad J = 92{,}9.$$

$$\overline{\varphi} = 77^0\ 57'; \quad \overline{\psi} = 42^0\ 42'.$$

Quecksilber.

Durch zwei communicirende Trichter konnte dem Quecksilber eine frische Oberfläche gegeben werden.

a) rein.

$$\varphi = 75^0: \quad C = 39{,}44; \quad 2\psi = 72^0\,43'.$$
$$n\varkappa = 4{,}96; \quad n = 1{,}73; \quad \varkappa = 2{,}87.$$
$$U^2 = 27{,}6; \quad J = 78{,}4.$$
$$\overline{\varphi} = 79^0\,34'; \quad \overline{\psi} = 35^0\,43'.$$

b) mit 2 Proc. Zink verunreinigt.

$$\varphi = 75^0, \quad C = 39{,}51, \quad 2\psi = 74^0\,2'.$$
$$n\varkappa = 4{,}88; \quad n = 1{,}55; \quad \varkappa = 3{,}14.$$

Ich versuchte, bei allen leicht schmelzbaren Metallen die optischen Constanten für ihren flüssigen Zustand zu bestimmen. Die sich bildende Oxydhaut konnte durch ein geeignet gebogenes Glasstäbchen abgezogen werden. Dieselbe ersetzte sich aber bei den meisten Metallen so rasch von neuem, dass ich keine Beobachtungen anstellen konnte. Nur bei der Wood'schen Legirung gelang dies sehr gut, da sich die Oberfläche infolge der verhältnissmässig niedrigen Temperatur (es ist bei ungefähr 75° Cels. beobachtet) lange Zeit nicht oxydirte. Bei Zinn konnte ich zur Noth ebenfalls noch die Werthe von C und 2ψ messen.

Wood'sche Legirung flüssig.

$$\varphi = 75^0; \quad C = 39{,}56, \quad 2\psi = 67^0\,11'.$$
$$n\varkappa = 4{,}50; \quad n = 2{,}10; \quad \varkappa = 2{,}15.$$

Zinn, flüssig.

$$\varphi = 75^0; \quad C = 39{,}80; \quad 2\psi = 75^0\,10'.$$
$$n\varkappa = 4{,}48; \quad n = 1{,}26; \quad \varkappa = 3{,}55.$$

Aus den vorigen Tabellen ergibt sich, dass Kupfer das durchsichtigste aller Metalle für Natriumlicht ist ($n\varkappa = 2{,}6$), Zink das undurchsichtigste ($n\varkappa = 5{,}5$). Ferner hat Silber den kleinsten Brechungsexponenten ($n = 0{,}18$), Antimon den grössten ($n = 3{,}04$), nach ihm Stahl. Besonders auffallend ist noch der kleine Brechungsexponent des Magnesiums, indess sind gerade bei diesem Metall die Zahlen unsicher.

Ich möchte ausserdem hier noch betonen, dass, wie

schon bei Beobachtungen am Silber ausgesprochen war, *die Herstellungsart und der Härtezustand der Metalle auf die optischen Eigenschaften keinen merkbaren Einfluss hat*, indem in den Tabellen die Constanten für verschiedene Spiegel desselben Materials sehr wenig differiren. Dieser Thatsache widersprechen gegentheilige Beobachtungen an dünnen Metallschichten nur scheinbar. Denn, wie schon oben erwähnt, werden dünne Schichten nicht immer die Homogenität massiver Spiegel besitzen, sodass die bei ersterem beobachtete Variabilität der optischen Eigenschaften sich durch Differenzen in der Art des Zusammenhangs der Metalltheilchen, nicht durch solche in ihrer Natur zu erklären ist.

II. Die Dispersion der Metalle.

Unter der Dispersion wird gewöhnlich nur die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Wellenlänge verstanden. Im Folgenden soll auch die Abhängigkeit der anderen optischen Constanten von der Wellenlänge behandelt werden. Ich werde so die Bezeichnungen gebrauchen: Dispersion des Brechungsvermögens, Dispersion der Durchsichtigkeit etc. — Der Kürze halber will ich eine Dispersion positiv nennen, wenn die betreffende Grösse nach dem rothen Ende des Spectrums zu wächst.

Bevor ich Beobachtungen mittheile, möchte ich kurz die Beziehungen der Dispersionen des Haupteinfallswinkels und des Hauptazimuths zu den Dispersionen der anderen optischen Eigenschaften erwähnen.

Da es sich hier nur um Aenderungen der Constanten, nicht um ihre absolute Grösse handelt, so kann man wieder von den Näherungsformeln Gebrauch machen.

$$n = S\cos Q, \quad n\varkappa = S\sin Q, \quad \varkappa = \operatorname{tg} Q,$$

$$J = \frac{1 + S^2 - 2n}{1 + S^2 + 2n},$$

$$S = \sin\overline{\varphi}\ \operatorname{tg}\overline{\varphi}, \quad Q = 2\overline{\psi}.$$

Da $2\overline{\psi}$ meist ein grosser Winkel ist, so ändert sich $\sin Q$ mit der Wellenlänge wenig. Daher wird die Dispersion des $n.\varkappa$ allein durch die Dispersion des $\overline{\varphi}$ bestimmt. Nun ist zu berücksichtigen, dass in den Gleichungen für das durchgehende Licht der Exponent der auftretenden Exponen-

tialfunctionen ist $-2\pi l(n\varkappa/\lambda)$, wo λ die Wellenlänge der betreffenden Lichtsorte in Luft ist und l der vom Licht im Metall zurückgelegte Weg. Will man also die Dispersion der Durchsichtigkeit eines Metalls erhalten, so ist als Absorptionscoëfficient der Ausdruck $n\varkappa/\lambda$ zu bilden.

Aus den obigen Formeln ergibt sich, *dass negative Dispersion des Haupteinfallswinkels positive Dispersion der Durchsichtigkeit ergibt, dass positive Dispersion des Haupteinfallswinkels positive und negative Dispersion der Durchsichtigkeit liefern kann*, je nachdem sie gering oder bedeutend ist.

Ferner folgt: *Positive Dispersion des Haupteinfallswinkels und negative Dispersion des Hauptazimuths ergibt stets positive Dispersion des Brechungsvermögens* (sogenannte anomale Dispersion), *negative Dispersion des Hauptazimuths stets negative Dispersion des Brechungsvermögens* (normale Dispersion).

Positive Dispersion des Haupteinfallswinkels und negative Dispersion des Brechungsvermögens ergibt positive Dispersion des Reflexionsvermögens (rothe Metalle)[1], *negative Dispersion des Haupteinfallswinkels und positive Dispersion des Brechungsvermögens ergeben negative Dispersion des Reflexionsvermögens* (bläuliche Metalle).

Weisse Metalle, für welche die Dispersion des Haupteinfallswinkels positiv ist, müssen positive (anomale) Dispersion des Brechungsvermögens besitzen.

Ausserdem lehren die Formeln, dass man durchaus nicht aus der Farbe eines Metalles im reflectirten Lichte diejenige im durchgehenden, etwa als complementäre, herleiten kann. Es kann ein Metall bei derselben Durchsichtigkeit für eine Lichtsorte dieselbe stark oder schwach reflectiren, je nachdem der Brechungsexponent für sie klein oder gross ist. Das Silber liefert ein Beispiel zum Gesagten, da es im durchgehenden Lichte blau, im reflectirten weiss ist.

Die Dispersion im reflectirten Lichte ist bisher bei mehreren Metallen nur von Jamin[2] und Hrn. Quincke[3]

1) Dieser Satz ist mit den von Hrn. Rubens, Wied. Ann. 37. p. 264. 1889 ausgesprochenen Sätzen 1) und 3) identisch. Der dortige Satz 2) wird durch die Anmerkung zur Formel (1) dieser Arbeit geliefert.

2) Jamin, Ann. de chim. et de phys. 22. p. 311. 1848.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 336. 1874.

beobachtet; diese Beobachtungen stimmen aber nur hinsichtlich der Dispersion des Haupteinfallswinkels annähernd überein, indem beide Physiker fanden, dass $\overline{\varphi}$ für alle untersuchten Metalle mit der Wellenlänge wächst, während sich bei der Dispersion des Hauptazimuths grosse Differenzen zeigen. Die Unsicherheit in der Bestimmung des letzteren veranlasst es, dass nach Jamin die Dispersion des Brechungsvermögens des Kupfers zwischen rothem und gelbem Licht normal, nach Quincke anomal ist.

Ich habe daher die Dispersion von neuem zu bestimmen gesucht, doch nur zwischen rothem und gelbem Licht. Man kann dadurch wenigstens den Sinn der Dispersion feststellen, falls derselbe innerhalb des Spectrums nicht wechselt, und ausserdem bietet es besonderes Interesse, die optischen Constanten für rothes Licht zu kennen, weil die electrischen Theorieen gerade letztere mit anderen physikalischen Constanten verbinden.

Die Beleuchtung stellte ich mit einem Linnemann'schen Zirkonbrenner und abblendendem rothem Glase her. Dieses Licht ist ziemlich homogen, die Wellenlänge seines Intensitätsmaximums liegt etwa in der Mitte zwischen der Wellenlänge der Lithionlinie α und der Natriumlinie, sie ist also etwas kleiner als die Wellenlänge der Linie C des Sonnenspectrums.

Während das angewandte Licht homogen genug war, um mit dem Compensator Verzögerungen im Betrage von 0 bis $\frac{1}{4}\lambda$ zu messen, war dies nicht mehr der Fall für Verzögerungen im Betrage von $\frac{1}{2}\lambda$, dort schwankten die Compensatoreinstellungen um 10 Trommeltheile und mehr. Die gewöhnliche Methode der Graduirung des Compensators versagte also hier. Ich habe sie auf andere Weise gewonnen, indem ich für zwei Stahlspiegel den Haupteinfallswinkel für rothes Licht direct maass, ohne Compensator, und dann für den Haupteinfallswinkel eines Stahlspiegels eine Compensatoreinstellung machte. Diese entsprach dann der Verzögerung $\frac{1}{4}\lambda$. Eine Vergleichung der nach dieser Methode sich ergebenden Graduirung und der directen bei Natriumlicht ergab befriedigende Uebereinstimmung.

Da es vielleicht Interesse hat, wie man

fallswinkel bei zwei Spiegeln ohne besondere Vorrichtungen sicher bestimmen kann, so beschreibe ich das Verfahren etwas näher. Der Polarisator wurde vom Arm des Spectrometers abgenommen und in einem Stativ so fest geklemmt, dass seine Richtung nicht durch den Mittelpunkt des Spectrometers ging. Der Analysator befand sich am festen Arm des Spectrometers. An einem zweiten festen Arm war ein Collimatorrohr angebracht, dessen Winkel mit dem Analysator durch ein auf den drehbaren Arm aufgesetztes Fernrohr leicht bestimmt werden konnte. — Zunächst wurde der Polarisator dem Analysator parallel gestellt, sodass das Bild der Polarisatoröffnung in das Fadenkreuz des Analysators fiel. Sodann wurden die zwei Spiegel, welche auf einer Platte mit Wachs einander gegenüber vorläufig aufgeklebt waren, der eine Spiegel überstehend, auf das Tischchen des Spectrometers gesetzt. Durch Drücken mit dem Finger an einem der Spiegel gelingt es leicht, das an den beiden Spiegeln reflectirte Bild der Polarisatoröffnung wieder ins Fadenkreuz des Analysators zu bringen; die Spiegel sind dann einander parallel. Nun wurden letztere so gedreht, dass der überstehende von ihnen das Bild des zweiten Collimatorrohrs in den Analysator reflectirte. Dadurch konnten die Spiegel senkrecht zur Drehungsaxe des Spectrometers justirt werden und zugleich wurde nach Festklemmung des kleinen Tischchens mit dem Theilkreis desselben die Lage der Spiegel gegen das einfallende Licht bekannt. Der Haupteinfallswinkel wird dann direct am Theilkreis des Spectrometers abgelesen, indem man an ihm so lange dreht, bis durch Drehen des Analysators das Bild des Polarisators zur Dunkelheit gebracht werden kann. In dieser Lage erscheint darin ein schwarzer Streifen, der im weissen Lichte roth und blau gesäumt ist. Aus der Lage dieser Farbensäume kann man direct ohne weitere Einstellungen den Sinn der Dispersion des Haupteinfallswinkels feststellen.

Nach dieser Methode ergab sich, dass die Umdrehungen der Compensatorschraube vom Nullpunkt aus mit der Zahl 18,77 multiplicirt werden mussten, um die Verzögerung in Graden anzugeben.

Auffallend war, dass auch die Normalstellung des Ana-

lysators und Polarisators, d. h. die Stellungen, in denen das Licht parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisirt war, um 22′ von den Normalstellungen bei Natriumlicht abwichen. Ich kann mir dies nur so erklären, dass die Canadabalsamschicht innerhalb der Nicols etwas schief gegen ihren Hauptschnitt verläuft, und dass dadurch die Polarisationsebene etwas aus dem Hauptschnitt herausgedreht wird, und und zwar für die verschiedenen Farben in verschiedener Grösse.

Es war zu vermuthen, dass die Bestimmung der Dispersion des Haupteinfallswinkels und des Hauptazimuths von der Beschaffenheit der Spiegel unabhängig sei, d. h. dass Δ und 2ψ für rothes und gelbes Licht gleiche Differenzen zeigten, mag nun der Spiegel hoch polirt sein oder nicht, und mögen in letzterem Falle die Kratzen der Einfallsebene parallel oder senkrecht zu ihr verlaufen. Nur in Betreff der Reinheit des Spiegels muss mehr Vorsicht walten, da die Wirkung einer Oberflächenschicht mit abnehmender Wellenlänge wächst. Es muss daher ein stark verunreinigter Spiegel eine grössere Dispersion des Haupteinfallswinkels zeigen, als ein reiner, falls die Dispersion positiv ist.

Ich habe obige Vermuthung vollkommen bestätigt gefunden, sodass, wenn die Spiegel nur einigermassen rein sind, die Dispersionsbestimmung keine Schwierigkeit macht, da der normale Zustand des Spiegels nicht nothwendig erreicht werden muss.

So fand ich für Silber, welches ziemlich hoch polirt war, bei $\varphi = 75^0$:

Gelbes Licht $C = 40{,}51$, $2\psi = 85^0\ 28'$,
Rothes Licht $C = 40{,}61$, $2\psi = 85\ 46$.

Dasselbe Silber ergab, mit feinen Kratzen versehen, in der Lage 1:

Gelbes Licht $C_1 = 40{,}53$, $2\psi_1 = 86^0\ 22'$,
Rothes Licht $C_1 = 40{,}63$, $2\psi_1 = 86\ 46$.

In der Lage 2:

Gelbes Licht $C_2 = 40{,}69$, $2\psi_2 = 82^0\ 1'$,
Rothes Licht $C_2 = 40{,}81$, $2\psi_2 = 82\ 18$.

Für geschmirgeltes, unpolirtes Kupfer erhielt ich bei $\varphi = 70^0$:

Gelbes Licht $C_1 = 40{,}28$, $2\psi_1 = 80^0\ 11'$,
Rothes Licht $C_1 = 40{,}19$, $2\psi_1 = 82\ 31$.
Gelbes Licht $C_2 = 40{,}28$, $2\psi_2 = 73\ 11$,
Rothes Licht $C_2 = 40{,}19$. $2\psi_2 = 75\ 26$.

Ebensowenig erhielt ich Differenzen in der Dispersionsbestimmung, wenn ich sie an verschiedenen Stücken desselben Materials vornahm. So ergab sich für Zink bei $\varphi = 77^0$:

a) langsam erkaltetes Stück, geschabt:

Gelbes Licht $C_1 = 39{,}76$, $2\psi_1 = 66^0\,59'$,
Rothes Licht $C_1 = 39{,}94$, $2\psi_1 = 64\;\;53$,

b) schnell erkaltetes Stück, geschmirgelt (Nr. 1 grob):

Gelbes Licht $C_1 = 39{,}99$, $2\psi_1 = 70^0\,55'$,
Rothes Licht $C_1 = 40{,}15$, $2\psi_1 = 68\;\;35$.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Beobachtungen. Es bedeutet $D\overline{\varphi}$ die Differenz der Werthe der Haupteinfallswinkel für rothes und gelbes Licht, wie sie sich aus den Compensatorbeobachtungen berechnet, $D\overline{\psi}$ hat die analoge Bedeutung für das Hauptazimuth. Ausserdem sind zur Beurtheilung der Reinheit und der Glätte des angewandten Spiegels die aus diesen Beobachtungen folgenden Werthe von $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}$ für Natriumlicht (sie sind in Klammern gesetzt) neben die dem normalen Zustand entsprechenden geschrieben. — Es wäre ja einfacher gewesen, wenn ich die Beobachtungen im rothen Licht gleichzeitig bei der Bestimmung der Constanten für Natriumlicht gemacht hätte. Da ich dies aber damals unterlassen hatte, so war es eine bedeutende Zeitersparniss, dass ich die Dispersion bestimmen konnte, ohne genau den normalen Zustand der Spiegel wieder erzeugen zu müssen.

Metall	$D\overline{\varphi}$	$D\overline{\psi}$	$(\overline{\varphi})$	$\overline{\varphi}$	$(\overline{\psi})$	$\overline{\psi}$
Stahl	+0°24′	−0°37′	77° 3′	77° 3′	27°49′	27°49′
Silber	+0 58	+0 9	75 14	75 42	42 44	43 35
Kupfer	+2 2	+1 10	71 23	71 35	40 5	38 57
Gold	+1 34	+0 51	71 37	72 18	41 39	41 39
Platin	+0 30	+0 1	78 5	78 30	31 20	32 35
Nickel	+0 47	+0 7	75 55	76 1	31 30	31 41
Zinn	+0 30	−0 30	79 21	79 57	35 51	37 24
Zink	+0 14	−1 3	79 50	80 35	33 30	34 45
Aluminium . .	+0 35	−0 33	78 16	79 55	35 40	37 34
Antimon . . .	+0 11	−0 37	78 31	80 26	26 24	29 35
Wismuth . . .	+0 48	−0 11	77 17	77 3	31 51	31 58
Magnesium . .	+0 29	−0 5	76 55	77 57	40 42	42 42
Kadmium . . .	+0 37	−0 33	79 8	79 22	37 59	38 53
Blei	−0 12	+0 4	76 17	76 42	29 13	30 45
Quecksilber . .	+0 31	−0 20	78 54	79 34	36 25	35 43

Die Dispersion des Haupteinfallswinkels ist also bei allen Metallen ausser Blei positiv, die Dispersion des Hauptazimuths ist wechselnd.

Die Constanten für rothes Licht sind aus den Werthen des Haupteinfallswinkels und Hauptazimuths für rothes Licht berechnet. Letztere sind gebildet, indem $D\overline{\varphi}$, resp. $D\overline{\psi}$ zu den für Natriumlicht gültigen Werthen von $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}$ addirt sind.

In folgender Tabelle sind die Constanten zusammengestellt. Um die Dispersion der Durchsichtigkeit beurtheilen zu können, ist der für rothes Licht stattfindende Werth von $n\varkappa$ mit dem Verhältniss λ/λ' multiplicirt, wo λ' (die Wellenlänge des rothen Lichtes in Luft) zu $630 . 10^{-6}$ mm angenommen ist. Alle mit $'$ versehenen Werthe beziehen sich auf rothes Licht, die ungestrichenen auf Natriumlicht. Die reinen Metalle sind nach ihrem Atomgewicht geordnet. Die Zusammensetzung der unreinen Metalle ist aus den früheren Angaben entnehmen.

Metall	$n\varkappa$	$n'\varkappa' \cdot \frac{\lambda}{\lambda'}$	n	n'	$\varkappa$	$\varkappa'$	J	J'
Wismuth	3,66	3,68	1,90	2,07	1,93	1,90	65,2	66,9
Blei, rein	3,48	3,21	2,01	1,97	1,73	1,74	62,1	62,2
Blei, unrein . . .	3,44		1,97		1,74		62,0	
Quecksilber, rein .	4,96	4,86	1,73	1,87	2,87	2,78	78,4	78,9
Quecksilber, unrein	4,88		1,55		3,14		79,6	
Platin, rein . . .	4,26	4,17	2,06	2,16	2,06	2,06	70,1	71,2
Platin, unrein . .	4,12		2,15		1,92		68,0	
Gold, rein . . .	2,82	2,94	0,366	0,306	7,71	10,2	85,1	89,5
Gold, unrein . . .	3,04		0,570		5,31		81,8	
Antimon	4,94	4,62	3,04	3,17	1,63	1,56	70,1	70,0
Zinn, fest	5,25	5,13	1,48	1,66	3,55	3,30	82,5	82,2
Zinn, flüssig . . .	4,50		2,10		2,15		71,9	(?)
Cadmium	5,01	4,96	1,13	1,31	4,43	4,05	84,7	84,5
Silber	3,67	3,70	0,181	0,203	20,3	19,5	95,3	95,3
Zink	5,48	5,17	2,12	2,36	2,60	2,34	78,6	77,4
Kupfer, rein . . .	2,62	2,84	0,641	0,580	4,09	5,24	73,2	80,0
Kupfer, unrein . .	2,64		0,686		3,85		72,1	
Kupfer-Nickel . .	3,32		1,55		2,14		64,0	
Nickel	3,32	3,32	1,79	1,89	1,86	1,88	62,0	63,7
Eisen	3,20		2,36		1,36		56,1	
Stahl	3,40	3,24	2,41	2,62	1,38	1,32	58,5	58,5
Aluminium . . .	5,23	5,10	1,44	1,62	3,63	3,36	82,7	82,4
Magnesium . . .	4,42	4,31	0,37	0,40	11,8	11,5	92,9	93,5
Wood'sche Legirung, fest . . .	4,65		2,03		2,29		73,4	
—, flüssig . . .	4,50		2,10		2,15		71,9	

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass nur Blei, Gold und Kupfer normale (negative) Dispersion des Brechungsvermögens zwischen rothem und gelbem Lichte besitzen, alle übrigen Metalle haben anomale (positive) Dispersion. — Dehnt man den Sinn der Dispersion des Reflexionsvermögens zwischen rothem und gelbem Lichte auf die Dispersion für alle Farben aus, so folgt aus der Tabelle, dass Kupfer stark, Gold schwächer und Wismuth ein wenig roth, Zink ganz wenig bläulich, alle anderen Metalle weiss aussehen müssen. Dies wird durch die Anschauung vollkommen bestätigt.

III. Die Abhängigkeit der optischen Constanten von der Temperatur.

In neuerer Zeit hat Hr. Kundt[1]) durch Beobachtungen im durchgehenden Lichte eine starke Abhängigkeit des Brechungsexponenten der Metalle von der Temperatur gefunden. Dem widerspricht eine frühere Beobachtung von Hrn. Sissingh[2]), welcher im reflectirten Lichte bei Eisen keine Veränderung mit der Temperatur hat wahrnehmen können. Ich habe Reflexionsbeobachtungen an Silber, Platin und Gold bei verschiedenen Temperaturen angestellt und durchaus keine merkbare Abhängigkeit weder bei ψ noch bei Δ von der Temperatur wahrnehmen können.

Galvanisch niedergeschlagenes Silber zeigte, auf 200° erhitzt, keine Veränderung. Da man vielleicht annehmen könnte, dass die Oberfläche eines heissen Metalles in kalter Luft nicht sehr heiss sei, so habe ich die Beobachtungen in warmem Wasser wiederholt. Die Temperaturunterschiede betrugen etwa 55° C. Bei unverändertem ψ hätte, falls n in dem von Hrn. Kundt beobachteten Grade von der Temperatur abhängig wäre, die Compensatoreinstellungen um etwa 60 Trommeltheile bei höherer Temperatur kleiner werden müssen. Statt dessen wurde am galvanisch niedergeschlagenen Silber eine Zunahme der Compensatoreinstellung um

1) A. Kundt, Wied. Ann. **36.** p. 824. 1889; Berl. Ber. 1888. p. 255.

2) R. Sissingh, Metingen over de elliptische Polarisatie van het lucht. Dissertation. Leiden. 1885. p. 133.

8 Trommeltheile, an einem aus einer Feinsilbermünze hergestellten Spiegel um ebenfalls 8 Trommeltheile im heissen Wasser beobachtet. Abgekühlt, trat der alte Zustand wieder ein. 2ψ hatte sich am ersten Spiegel gar nicht, am zweiten um 2′ geändert. — Da beim Silber 2ψ sehr gross ist und ein kleiner Fehler in dessen Bestimmung grossen Einfluss auf $\varkappa$ und dadurch auch auf n hat, so untersuchte ich einen massiven Platinspiegel im heissen und kalten Wasser, für welchen 2ψ verhältnissmässig klein ist. In höherer Temperatur zeigte sich ein Wachsen von C um 2 Trommeltheile, von 2ψ um 14′. Dies involvirt eine ganz unbedeutende Veränderung von n und sogar in dem Sinne, dass es bei höherer Temperatur etwas abnehme.

Man könnte denken, dass, da Hr. Kundt mit sehr dünnen Metallschichten operirt hat, die Temperatur auf die Cohärenz der Metalltheilchen influirte und dadurch auf n. Dies müsste auch im reflectirten Lichte an einem dünnen Spiegel wahrnehmbar sein. Deshalb erhitzte ich einen Goldspiegel, der von Hrn. Kundt durch Zerstäuben einer Electrode hergestellt ist, in Luft auf ca. 200°. Es trat dadurch allerdings eine Abnahme von C, aber nur um 13 Trommeltheile, eine Abnahme von 2ψ um 4′ ein. Abgekühlt, stellte sich der frühere Zustand wieder ein.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich die Constanten mit der Temperatur nur äusserst wenig ändern. In dieser Beziehung würden sich also die Metalle analog wie die durchsichtigen Körper verhalten.

Eine Erklärung der Abweichung der Kundt'schen Beobachtungen vermag ich, ohne dieselben Versuche angestellt zu haben, nicht zu geben.

IV. Beobachtungen der Metallreflexion in verschiedenen Flüssigkeiten.

Die Reflexionsbeobachtungen in verschiedenen Flüssigkeiten können dazu dienen, die Relationen, welche die Theorie zwischen diesen Erscheinungen und den entsprechenden in Luft stattfindenden aufstellt, zu prüfen.

Die früheren Beobachtungen dieser Art, welche von

Hrn. G. Quincke und Hrn. Conroy[2]) herrühren, sind in neuerer Zeit durch Hrn. Des Coudres[3]), welcher Quecksilber in verschiedenen Flüssigkeiten untersuchte, vermehrt, und ich habe analoge Versuche mit Kupfer angestellt. Mit nur ganz verschwindenden Ausnahmen geben sämmtliche Beobachtungen Abweichungen von der Theorie in demselben Sinne, wie ihn früher Hr. Voigt[4]) bei Berechnung der Conroy'schen Zahlen gefunden hat. Man kann diese Abweichungen durch Oberflächenschichten erklären, und es ist sehr plausibel, dass diese bei Beobachtungen in Flüssigkeiten auftreten müssen. Einmal können sich dieselben durch adhärirende Gasschichten bilden, sodass die Flüssigkeit nicht benetzt, andererseits kann aber auch in einer benetzenden Flüssigkeit eine Oberflächenschicht an der Spiegelgrenze entstehen, durch Capillarkräfte hervorgerufen; denn die starke elliptische Polarisation des an Flüssigkeiten reflectirten Lichtes beweist, dass an der freien Grenze derselben solche Oberflächenschichten existiren.

Es soll vorausgesetzt werden, dass der Metallspiegel eine Oberflächenschicht besitze, die aber durch die Flüssigkeit nicht modificirt werde, sodass also bei Eintauchen in letztere zu der schon vorhandenen Oberflächenschicht nur noch eine neue hinzukommt. Es ist diese Annahme bei den edlen Metallen jedenfalls berechtigt und bei den unedlen dadurch leicht zu controlliren, dass das getrocknete Metall wieder die ursprünglichen Werthe von Δ aufweisen muss, falls die Flüssigkeit auf dasselbe nicht eingewirkt hat. — Die Oberflächenschichten sollen nicht als homogen, aber als durchsichtig angenommen werden.

Die durch die Formeln (2) definirten Grössen Q und S hängen nun mit der complexen optischen Constanten α des Metalles und mit dem in der Tiefe l stattfindenden Brechungsexponent n_1 der Oberflächenschicht des Metalles,

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **128.** p. 541. 1866.

2) Conroy, Proc. Roy. Soc. **28.** p. 242. 1879; **31.** p. 486. 1881.

3) Des Coudres, Ueber die Reflexion polarisirten Lichtes an Quecksilber. Inauguraldissertation. Berlin 1887.

4) W. Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 137. 1884.

falls die Reflexion in Luft beobachtet wird, durch die Gleichung[1]) zusammen:

$$\frac{e^{iQ}}{S} = \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}\left(1+\frac{2i\pi}{\lambda\sqrt{\alpha}}\int_{(1)}\left(1-\frac{1}{n_1^2}\right)dl\right).$$

Hierin ist im Correctionsglied α und αn_1^2 gegen 1 vernachlässigt.

Beobachtet man in einer Flüssigkeit vom Brechungsexponent n_0 und bezeichnen Q_0 und S_0 die dann stattfindenden Werthe von Q und S, ist ferner n_2 der Brechungsexponent der von der Flüssigkeit gebildeten Oberflächenschicht, so ist:

$$\frac{e^{iQ_0}}{S_0} = \frac{n_0\sqrt{\alpha}}{\sqrt{1-n_0^2\alpha\sin^2\varphi}}\left(1+\frac{2i\pi}{n_0\lambda\sqrt{\alpha}}\int_{(1)}\left(1-\frac{n_0^2}{n_1^2}\right)dl\right.$$
$$\left.+\frac{2i\pi}{n_0\lambda\sqrt{\alpha}}\int_{(2)}\left(1-\frac{n_0^2}{n_2^2}\right)dl\right).$$

Die an den Integralzeichen angefügten Indices sollen bedeuten, dass das erste Integral über die Metalloberflächenschicht, das zweite über die Flüssigkeitsoberflächenschicht erstreckt wird.

Man erhält durch Division der beiden letzten Formeln:

$$\frac{S_0}{S}e^{i(Q-Q_0)} = \frac{1}{n_0}\frac{\sqrt{1-n_0^2\alpha\sin^2\varphi}}{\sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}\left(1+\frac{2i\pi}{\lambda\sqrt{\alpha}}\int_{(1)}\left(1+\frac{n_0}{n_1^2}\right)dl\right.$$
$$\left.-\frac{2i\pi}{n_0\lambda\sqrt{\alpha}}\int_{(2)}\left(1-\frac{n_0^2}{n_2^2}\right)dl\right).$$

In den Correctionsgliedern ist für $\sqrt{\alpha}$ der Näherungswerth e^{iQ}/S einzuführen. Vernachlässigt man ferner im Hauptgliede $(n_0^2-1)^2\sin^4\varphi\alpha^2$ gegen 1, und führt die Abkürzungen ein:

$$\delta = -\tfrac{1}{2}\sin^2\varphi\,(n_0^2-1)\frac{\cos 2Q}{S^2}, \qquad \varepsilon = \tfrac{1}{2}\sin^2\varphi\,(n_0^2-1)\frac{\sin 2Q}{S^2},$$

$$A = \frac{2\pi}{n_0\lambda}\left\{(n_0-1)\int_{(1)}\left(1+\frac{n_0^2}{n_1^2}\right)dl - \int_{(2)}\left(1-\frac{n_0^2}{n_2^2}\right)dl\right\},$$

so erhält man leicht:

---

1) P. Drude, Wied. Ann. **36**. p. 881. Formel (27). 1889.

$$\frac{S_0}{S} = \frac{1}{n_0}(1 + \delta + AS\sin Q), \qquad Q - Q_0 = -\varepsilon + AS\cos Q.$$

Diese Formeln beziehen sich auf Beobachtungen von Δ und ψ, resp. Δ_0 und ψ_0 bei demselben Einfallswinkel φ. Beobachtet man Haupteinfallswinkel und Hauptazimuth $\bar{\varphi}$ resp. $\bar{\varphi}_0$ und $\bar{\psi}$ resp. $\bar{\psi}_0$ in Luft und Flüssigkeit, so wird, da nach den Formeln (2):

$$S = \sin\bar{\varphi}\,\mathrm{tg}\,\bar{\varphi}, \qquad S_0 = \sin\bar{\varphi}_0\,\mathrm{tg}\,\bar{\varphi}_0,$$
$$Q = 2\bar{\psi}, \qquad Q_0 = 2\bar{\psi}_0$$

ist, und mit Rücksicht auf die Beziehungen $S\sin Q = n\varkappa$, $S\cos Q = n$:

$$\frac{\sin\bar{\varphi}\,\mathrm{tg}\,\bar{\varphi}}{\sin\bar{\varphi}_0\,\mathrm{tg}\,\bar{\varphi}_0}(1+\delta) = n_0(1 - n\varkappa A),$$
$$\bar{\psi} - \bar{\psi}_0 + \varepsilon = nA.$$

ε und δ sind kleine, stets positive Grössen. Bei Fehlen einer Oberflächenschicht ($A = 0$) ist also ψ_0 etwas grösser als ψ, $\bar{\varphi}_0$ kleiner als $\bar{\varphi}$. Da bei Silber, Gold und Kupfer $n\varkappa$ weit grösser ist als n, *so modificirt die Oberflächenschicht nur $\bar{\varphi}_0$ bedeutend, während $\bar{\psi}$ annähernd gleich $\bar{\psi}_0$ sein muss. Die Beobachtungen bestätigen dies vollkommen und zwar liefern sie sämmtlich für A eine positive Zahl.*

Die Beobachtungen des Hrn. Conroy liefern folgende Zahlen (durch I, II, III sind mehrere Beobachtungsreihen bezeichnet, bei denen die Spiegel vorher nach verschiedenen Methoden polirt waren, n' ist gesetzt für $n_0(1 - An\varkappa)$):

Gold.

	Umgebendes Medium	Rothes Licht			Gelbes Licht			Blaues Licht		
		$\bar{\psi}$	$\bar{\varphi}$	$\log n'$	$\bar{\psi}$	$\bar{\varphi}$	$\log n'$	$\bar{\psi}$	$\bar{\varphi}$	$\log n'$
I	Luft	35°27′	76° 0′		36°22′	73°28′		29°47′	67°24′	
	Wasser . .	36 23	72 46	0,116	36 52	69 28	0,125	28 38	63 36	0,104
	Schwefelkohlenstoff	36 48	70 3	0,208	37 12	66 32	0,215	32 23	60 40	0,186
II	Luft	41°52′	73°57′		41°14′	71°43′		35°40′	67°10′	
	Wasser . .	42 27	70 24	0,116	41 15	67 39	0,120	36 11	63 20	0,104
	Schwefelkohlenstoff	42 33	69 24	0,159	41 41	66 36	0,163	36 57	60 5	0,193

Silber.

	Umgebendes Medium	Rothes Licht $\bar{\psi}$	Rothes Licht $\bar{\varphi}$	Rothes Licht $\log n'$	Gelbes Licht $\bar{\psi}$	Gelbes Licht $\bar{\varphi}$	Gelbes Licht $\log n'$	Blaues Licht $\bar{\psi}$	Blaues Licht $\bar{\varphi}$	Blaues Licht $\log n'$
I	Luft	32°54′	75°55′		35° 4′	75°31′		38°45′	72°20′	
	Wasser	33 27	73 14	0,098	36 7	72 45	0,099	40 6	68 8	0,125
	CCl_4	32 43	73 2	0,108	35 31	70 38	0,162	39 23	66 2	0,180
II	Luft	32°43′	76°11′		35°41′	75°27′		39°28′	72°19′	
	Wasser	34 11	74 1	0,033	36 13	73 5	0,087	39 29	69 53	0,079
	CCl_4	34 58	73 7	0,124	37 27	72 47	0,100	40 30	68 34	0,117
III	Luft	43°51′	76°29′		43°22′	74°37′		43° 0′	71°33′	
	Wasser	44 3	73 55	0,097	44 9	72 15	0,084	43 26	67 26	0,120
	CCl_4	44 20	72 39	0,139	43 40	71 39	0,105	44 31	66 58	0,136

Die Grösse A ist, abgesehen von der Dispersion des n_0, n_1 und n_2 mit λ umgekehrt proportional. Die Dispersion von $An\varkappa$ muss also positiv sein, falls die Dispersion der Durchsichtigkeit des Metalles negativ ist. Letzteres ist bei Gold und Silber der Fall. Es müsste also, da, wie wir gleich sehen werden, A positiv ist, n' nach dem blauen Ende des Spectrums zu wachsen. Es sind nun die Mittelwerthe von $\log n'$

bei Gold:	H_2O	0,116	0,122	0,104
	CS_2	0,183	0,189	0,190
bei Silber:	H_2O	0,093	0,090	0,108
	CCl_4	0,124	0,122	0,144

Im allgemeinen tritt also dies Wachsen ein. Indess sind einerseits die Beobachtungen nicht genau genug, um mit Sicherheit die Dispersion des n' feststellen zu können, andererseits ist auch für die Grösse A die Dispersion von n_0, n_1, n_2 nicht zu vernachlässigen, da A von deren Differenzen abhängt. Die Abhängigkeit des n' von der Wellenlänge ist also nicht ohne weiteres zu bestimmen. Ich benutze daher im Folgenden die Mittelwerthe. Dann ergibt sich:

		$\log n'$	n'	n_0	$1+n\varkappa A$	A
Für Gold:	H_2O	0,114	1,30	1,33	1,02	0,007
	CS_2	0,187	1,54	1,64	1,06	0,021
Für Silber:	H_2O	0,097	1,25	1,33	1,06	0,016
	CCl_4	0,130	1,35	1,46	1,08	0,021

In der folgenden Tabelle sind die Quincke'schen Beobachtungen berechnet. $\overline{\psi}$ ist nur beigefügt, um zu zeigen, dass es durch das umgebende Medium nur wenig beeinflusst wird. Die Berechnung der Grösse A knüpft nur an $\overline{\varphi}$ an.

Silber.

In:	$\overline{\psi}$	$\overline{\varphi}$	n'	n_0	$1+n\varkappa A$	A
Luft . . .	43° 48′	74° 19′				
Wasser . .	44 3	71 28	1,25	1,34	1,07	0,019
Terpentin .	43 21	69 16	1,44	1,37	1,02	0,005

Es folgt eine Beobachtung von Hrn. Sissingh:

Silber.

In:	$\overline{\psi}$	$\overline{\varphi}$	n'	n_0	$1+n\varkappa A$	A
Luft . . .	42° 22′	72° 34′				
Wasser . .	42 32	67 59	1,43	1,44	0,94	−0,016

Ich habe Beobachtungen an Kupfer angestellt. Dasselbe war frisch abgeschmirgelt, sodass eine Metalloberflächenschicht ziemlich ausgeschlossen ist. Nach der Beobachtung in jeder Flüssigkeit wurde der Spiegel getrocknet und wieder in Luft beobachtet. Es ergaben sich stets die früheren Werthe für ψ und Δ, nur durch die Berührung mit Wasser hatte sich das Kupfer erheblich verunreinigt. Trotzdem ist die für A gegebene Formel auch hier anwendbar, denn da ursprünglich eine Metalloberflächenschicht fehlt, so entsteht durch die Berührung mit Wasser nur eine neue Oberflächenschicht, und es wird keine vorher schon in Luft vorhandene modificirt. ψ unterschied sich stets nur wenig. Ich gebe es nicht weiter an.

Kupfer.

In:	n'	n_0	$1+n\varkappa A$	A
Wasser	1,33	1,33	1	0,000
Alkohol	1,32	1,37	1,03	0,011
Cassiaöl	1,50	1,61	1,07	0,027
Schwefelkohlenstoff	1,52	1,63	1,07	0,027

Folgende Tabelle enthält die Berechnung der Beobachtungen des Hrn. Des Coudres:

Quecksilber.

In:	n'	n_0	$1+n\varkappa A$	A
Wasser	1,24	1,33	1,07	0,014
Wasser	1,24	1,33	1,07	0,014
Alkohol	1,28	1,36	1,06	0,012
Salzsäure, verdünnt . .	1,44	1,39	0,97	−0,006
„ concentrirt .	1,30	1,39	1,07	0,014
$Na_2S_2O_3$, concentrirt .	1,32	1,42	1,07	0,014
„ übersättigt . .	1,28	1,43	1,12	0,024
Petroleum	1,38	1,44	1,04	0,008
Chloroform (Marke GH)	1,37	1,44	1,05	0,010
Olivenöl	1,47	1,47	1,00	0,000
Terpentinöl	1,25	1,47	1,17	0,034
„	1,32	1,47	1,11	0,022
CS_2	1,59	1,63	1,02	0,004
CS_2	1,48	1,63	1,10	0,020

Bis auf zwei Ausnahmen ergibt sich A als eine positive Zahl. Setzen wir voraus, dass die Metalloberflächenschicht gegen die Flüssigkeitsoberflächenschicht zu vernachlässigen sei, was bei Kupfer und Quecksilber jedenfalls zutrifft, so ist:

$$A = \frac{2\pi}{n_0 \lambda} \int \left(\frac{n_0^2}{n_2^2} - 1 \right) dl.$$

Wenn $n_2 < n_0$, so ist A positiv. Man würde also die Beobachtungen erklären können z. B. durch eine adhärirende Luftschicht. Unter dieser Annahme könnte man die Dicke derselben aus den mitgetheilten Zahlen leicht berechnen. So ergäbe sich dieselbe für Quecksilber in Wasser zu 0,0038 λ. Auf die Entfernung von adhärirenden Gasschichten ist bei den Beobachtungen bis jetzt noch zu wenig geachtet, das einfachste Mittel erscheint mir Auskochen in der betreffenden Flüssigkeit. Ergibt sich auch in diesem Falle ein positiver Werth, so ist das ein Beweis dafür, dass der Brechungsexponent der Flüssigkeiten an der Grenze ein kleinerer ist als im Inneren.

Ich wollte durch die obigen Berechnungen nur darauf hinweisen, dass man durch Beobachtungen dieser Art interessante Aufschlüsse über das optische Verhalten der verschiedenen Flüssigkeiten an der Grenze fester oder flüssiger Körper erhalten kann, während Analoges für die freie Grenze die Beobachtung der elliptischen Polarisation des an ihr reflectirten Lichtes leistet. Es sind so vielleicht Beziehungen

der optischen Eigenschaften zu den Capillaritätsconstanten, sowohl zu denen, welche der eigenen Wechselwirkung der Flüssigkeitstheilchen, als auch zu denen, welche der Wirkung der angrenzenden Körper auf die Flüssigkeit entsprechen, zu entdecken.

§ 7. Vergleich zwischen den mitgetheilten und früheren Beobachtungen.

Wie ich erwähnte, wird der Haupteinfallswinkel eines Metalls in Luft durch störende Nebenumstände stets verkleinert, nie vergrössert. Es hat daher ein Interesse, die von mir mitgetheilten Werthe des Haupteinfallswinkels mit den von anderen Beobachtern gefundenen zu vergleichen, da, falls letztere grösser als die hier angegebenen Werthe sein sollten, die von mir benutzten Spiegel doch nicht völlig rein gewesen sein könnten. Ich habe daher sämmtliche Angaben über Δ oder den Haupteinfallswinkel $\overline{\varphi}$ von Metallen nachgesehen, welche ich habe finden können.[1])

Die Zahlen theile ich nicht mit, um den Raum nicht unnöthig zu überschreiten. Ich bemerke nur, dass ich unter den sämmtlichen Angaben für gelbes Licht nur eine einzige bei Hrn. Conroy über Gold habe finden können, nach der $\overline{\varphi}$ um $1^0\,10'$ höher ist, als der von mir erhaltene Werth.

An allen anderen Stellen, auch von Hrn. Conroy bei Gold, ist $\overline{\varphi}$ kleiner oder wenigstens nicht grösser, als von mir angegeben. Die Differenzen sind am grössten bei Hrn. Knoblauch, wo sie den Betrag von 6^0 bis 8^0 erreichen. Sie sind ausserdem bei den verschiedenen Metallen verschieden, am kleinsten sind sie bei Stahl, Nickel, Quecksilber, am grössten bei Zink, Zinn, Blei. — Für rothes Licht finde ich nur bei Hrn. Haugthon für mehrere Metalle und bei Hrn. Quincke für Nickel höhere Angaben von $\overline{\varphi}$,

1) Es sind dies folgende: Baden Powell, Phil. Trans. 1845. p. 269. S. Haughton, Phil. Trans. **1.** p. 87. 1863. Jamin, Ann. de chim. et de phys. **22.** p. 311. 1848. Mascart, Compt. rend. **76.** p. 868. 1873. Quincke, Pogg. Ann., besonders Jubelbd. p. 336. 1874. Conroy, Proc. Roy. Soc. **28.** p. 242. 1879; **31.** p. 486. 1881; **35.** p. 26. 1883; **37.** p. 36. 1884. Knoblauch, Wied. Ann. **24.** p. 256. 1885. Hennig, Gött. Nachr. **13.** p. 365. 1887. Sissingh, Inaug.-Diss. Leiden, 1885. Des Coudres, Inaug.-Diss. Berlin, 1887.

indessen hat letzterer ein Roth grösserer Wellenlänge benutzt und bei ersterem kann ich keine Angabe über die Wellenlänge finden.

Die Werthe von $\overline{\psi}$ schwanken um die hier beobachteten Grössen. Nur bei Silber sind sie sämmtlich kleiner oder höchstens gleich dem von mir gefundenen Werth, was auch sehr begreiflich ist, da $\overline{\psi}$ bei Silber durch die geringsten Kratzen verkleinert und durch Oberflächenschichten nur sehr wenig vergrössert wird.

Ich vergleiche ferner die von mir berechneten Werthe des Reflexionsvermögens mit Beobachtungen von Hrn. Jamin[1]), De la Provostaye et Desains[2]), Rubens[3]) und Conroy.[4])

Nach den obigen Ausführungen wird J durch eine durchsichtige Oberflächenschicht nur wenig, durch mangelnde Politur mehr verkleinert. Man wird also bei guter Politur eine gute Uebereinstimmung fordern dürfen, der beobachtete Werth darf den berechneten nicht überschreiten. J kann man nicht bei streng senkrechter Incidenz beobachten, sondern nur bei einem mehr oder weniger kleinen Einfallswinkel φ. Für diesen Fall folgt aus den früher von mir mitgetheilten Formeln[5]) leicht, falls φ^4 gegen 1 vernachlässigt wird:

$$J_p = J\left(1 + \frac{4}{3}\cdot\frac{n}{U^2}\varphi^2\right), \quad J_s = \left(1 - \frac{8}{3}\,\frac{n}{U^2}\varphi^2\right),$$

d. h.
$$J = \frac{J_p + J_s}{2}\left(1 + \frac{4}{3}\,\frac{n}{U^2}\varphi^2\right).$$

Der Mittelwerth von J_p und J_s ist also etwas zu klein als J. Indess ist die Differenz bei Silber bis zu $\varphi = 30^0$ kleiner als $^1/_2$ Proc., bei Stahl ist sie bei $\varphi = 10^0$ .. $^1/_2$ Proc., $\varphi = 20^0$ .. 2 Proc., $\varphi = 30^0$ .. 5 Proc. Daher sind diese Correctionen nur selten zu berücksichtigen.

Nach Jamin ist für weisses Licht bei Stahl $J = 59{,}5$, während nach meiner Berechnung $J = 58{,}5$ für gelbes Licht ist.

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. **19.** p. 296. 1847.
2) De la Provostaye et Desains, Ann. de chim. et de phys. **30.** p. 276. 1850.
3) Rubens, Wied. Ann. **37.** p. 267. 1889.
4) Conroy, Proc. Roy. Soc. Lond. **35.** p. 26. 1883; **37.** p. 36. 1884.
5) P. Drude, Wied. Ann. **32.** p. 613. 1887.

Hr. Conroy erhielt im weissen Licht für J die Werthe:

bei Silber 69, später 95,6,
„ Stahl 55, in Wasser 44,
„ Zinn 40.

Nach meinen Beobachtungen müssen sein: Bei Silber $J = 95{,}3$, bei Stahl $J = 58{,}5$, in Wasser 49,5, bei Zinn $J = 82{,}5$.

Die Werthe des Hrn. Conroy sind, abgesehen von dem zweiten bei Silber beobachteten, viel zu niedrig, namentlich bei Zinn, was auf schlechte Politur hindeutet.

Die Erniedrigung des J bei Wasser geht der Berechnung parallel.

De la Provostaye und Desains massen die von Metallen reflectirte Wärmemenge. Die dort erhaltenen Resultate hängen von der Art der angewandten Wärmequelle ab und sind nicht streng mit den hier gewonnenen Werthen für J vergleichbar, da die Wellenlänge des thermisch wirksamsten Lichtes jedenfalls grösser ist, als die des hier benutzten rothen Lichtes. Der kleinste Einfallswinkel beträgt 30°, es müsste also eigentlich zu dem Mittelwerth von J_p und J_s eine Correction addirt werden, um J zu erhalten. Indess habe ich dies unterlassen, weil J_p und J_s infolge der grösseren Wellenlänge doch etwas zu gross sind, abgesehen vom Zink. In der Tabelle bedeutet J_1 den bei Sonnenlicht, J_2 den bei Lampenlicht beobachteten, J den von mir berechneten Werth des Reflexionsvermögens für rothes Licht.

	J_1	J_2	J
Platin	62	68	71
Stahl	56	66	58
Silber		96	95
Zink		68	77
Zinn		66	82

Die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung ist nur beim Zink, und namentlich beim Zinn bedeutend. Letzteres, vermuthe ich, wird schlecht polirt oder angelaufen sein. — Beim Zink ist ferner, in Uebereinstimmung mit dem p. 538 Ausgesprochenen, negative Dispersion des Reflexionsvermögens für Wärme zwischen dem rothen und grünen Theile des Spectrums beobachtet, Jamin hat dieselbe Be-

obachtung für das Reflexionsvermögen des Lichtes bei Zink gemacht.

Die Beobachtungen des Hrn. Rubens lieferten folgende Werthe für das Reflexionsvermögen J:

λ	Silber	Gold	Kupfer	Eisen	Nickel
0,55 μ	90,3	71,1	70,0	56,1	62,1
0,60 μ	92,7	80,5	77,7	57,6	63,4
0,65 μ	93,3	85,3	80,7	59,6	65,8

Die aus meinen Beobachtungen über ψ und Δ berechneten Werthe von J sind (ich theile die Werthe für Stahl ebenfalls mit, weil ich beim Eisen nur im gelben Licht beobachtet habe):

λ	Silber	Gold	Kupfer	Eisen	Stahl	Nickel
0,59 μ	95,3	85,1	73,2	56,1	58,5	62,0
0,63 μ	95,3	89,5	80,0		58,5	63,7

Die Uebereinstimmung mit den von Hrn. Rubens direct beobachteten Werthen ist hier recht gut.

In einer zweiten Arbeit[1]) haben De la Provostaye und Desains das Absorptionsvermögen von Gold und Silber gemessen. Sie fanden:

für Gold $1-J=13$ für Sonnenlicht, berechnet ist 15 für gelbes Licht, 11 für rothes Licht,
für Silber $1-J=7{,}5$ für Sonnenlicht, berechnet ist 4,7 für rothes Licht.

Ich führe schliesslich die wenigen bis jetzt im durchgehenden Lichte gemachten Beobachtungen an. — Hrn. Wernicke's[2]) Beobachtungen über die Absorption des Lichtes in einer dünnen Silberschicht geben für nx:

Linie C 3,44 3,86 3,82 3,32 3,40, berechnet ist 3,95,
„ D 3,08 3,54 3,47 3,05 3,17, „ „ 3,67.

Der berechnete Werth nx bezieht sich auf ein Roth kleinerer Wellenlänge, als die der Linie C. Die berechnete Dispersion von nx stimmt also sehr gut mit der beobachteten, die absoluten Werthe sind hingegen etwas zu hoch.

1) De la Provostaye et Desains, Ann. de chim. et de phys. 30. p. 431. 1850.

2) W. Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 75. 1878.

Hrn. Kundt's[1]) Beobachtungen über die Ablenkung des Lichtes durch dünne Metallprismen geben für n:

	Rothes Licht beob.	Rothes Licht ber.	Weisses Licht beob.	Gelbes Licht ber.
Silber		0,20	0,27	0,18
Gold	0,38	0,31	0,58	0,37
Kupfer . . .	0,45	0,58	0,65	0,64
Platin	1,76	2,16	1,64	2,06
Eisen	1,81	2,52[2])	1,73	2,36
Nickel	2,17	1,89	2,01	1,79
Wismuth . . .	2,61	2,07	2,26	1,90

Der Sinn der Dispersion ist überall übereinstimmend, die absoluten Werthe sind es im allgemeinen auch, bei Eisen zeigt sich die stärkste Abweichung, indess ist auch diese in Anbetracht der schwierigen directen Beobachtung von n nicht allzu auffallend.

§ 8. Prüfung des Kundt'schen Gesetzes und der electromagnetischen Lichttheorie.

Nach Hrn. Kundt[3]) soll das Product nc, wo c die electrische Leitungsfähigkeit eines Metalls bedeutet, eine Constante sein.

Diesem widerspricht zunächst die von mir beobachtete Unabhängigkeit des n von der Temperatur, indess hat Hr. Kundt eine seinem Gesetz entsprechende Abhängigkeit gefunden, so dass hierüber eine definitive Entscheidung noch abzuwarten wäre.

Obiger Regel widerspricht aber auch ferner das optische Verhalten der verunreinigten Metalle. Denn während dasselbe durch geringe Verunreinigungen nur wenig beeinflusst wird, hängt das electrische Leitungsvermögen in ausserordentlichem Grade von ihnen ab. — Ich habe zwar die optischen Constanten einiger Legirungen nur für Natriumlicht bestimmt. Jedoch dass die Dispersion der Legirung von der des reinen Metalls so stark verschieden sein sollte, dass dadurch das Gesetz $nc = \text{Const.}$ für sehr grosse Wellenlängen

1) A. Kundt, Wied. Ann. **34**. p. 469. 1888; Berl. Ber. 1888.

2) Dieser Werth ist unter der Annahme berechnet, dass Eisen dieselbe Dispersion habe wie Stahl.

3) A. Kundt, l. c. p. 487.

Gültigkeit hätte, ist bei der enormen Abweichung von diesem Gesetze für Natriumlicht durchaus unwahrscheinlich.

Die Leitungsfähigkeit des Kupfers ist für Verunreinigungen am empfindlichsten. Matthiessen und Holzmann[1]) fanden dieselbe, diejenige des Silbers = 100 gesetzt, beim reinen Kupfer zu 93,08; falls das Kupfer unter Luftzutritt geschmolzen wird, fällt c auf den Werth 73,3, für Kupfer, welches mit 0,48 Proc. Eisen verunreinigt ist, ist $c = 34{,}6$, für Kupfer, welches 1,33 Proc. Zinn enthält, ist $c = 32{,}6$. — Ich habe nun nach Schmelzung reinen electrolytischen Kupfers an der Luft eine kaum merkbare Veränderung wahrgenommen (cf. p. 518), Kupfer, welches mit 0,43 Proc. Eisen und 0,31 Proc. Zinn verunreinigt war, zeigte gegenüber dem reinen Metall eine Zunahme von n um nur 7 Proc. (p. 517).[2])

Im Folgenden sind Beobachtungen an Gold zusammengestellt. Die Leitungsfähigkeit des Goldes entnehme ich einer Beobachtung von Pouillet[3]), bei der allerdings das Verhältniss des Silbers zum Kupfer beim 18karätigen Gold nicht angegeben ist, sodass eventuell die Zusammensetzung eine andere sein kann, als die des von mir untersuchten Stückes.

	n	c	nc
Gold, rein	0,37	62	23
„ 18karätig	0,57	11	6

Ferner zeigt Platin durch Verunreinigung nur eine ganz geringe Zunahme von n, Blei sogar eine geringe Abnahme. Letztere Veränderungen sind übrigens so gering, dass durch die Beobachtungen nur ihre Kleinheit, nicht ihr Vorzeichen constatirt ist.

Bei Quecksilber, für welches ich die Werthe von c einer Angabe der Herren Matthiessen und Vogt[4]) entnehme, ergibt sich:

	n	c	nc
Quecksilber, rein	1,73	10,9	18,9
„ mit 2 Proc. Zink	1,55	13,6	21,1

1) Matthiessen u. Holzmann, Pogg. Ann. **110.** p. 222. 1860.

2) Diese Zunahme halte ich bei der geringen Verunreinigung in Rücksicht auf das Verhalten anderer Metalle sogar für ungewöhnlich hoch nnd ich glaube, dass sie bei wiederholten Beobachtungen kleiner ausfallen würde.

3) Pouillet, Pogg. Ann. **15.** p. 92. 1829.

4) Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. **116.** p. 369. 1862.

Hier bestätigt sich also die Kundt'sche Regel besser. Indess ist hier auch die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Zusammensetzung nicht sehr stark.

Ich komme nun zur Besprechung der Abhängigkeit des n vom Aggregatzustand.

Hr. Siemens[1]) hat für Zinn eine sprungweise bedeutende Verkleinerung des c beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand constatirt. Nun habe ich zwar bei Zinn den Brechungsexponenten im flüssigen Zustand höher gefunden, als im festen, jedoch sind gerade hier die Angaben nicht sehr zuverlässig.

Sicherer ist die Beobachtung am Wood'schen Metall. Nach Hrn. C. L. Weber[2]) verhalten sich die Leitungsfähigkeiten des Wood'schen Metalls bei den Temperaturen 18° und 75° wie 1 : 0,58, während sich nach meinen Beobachtungen n um nur $3^1/_2$ Proc. durch Schmelzen vergrössert.

Diente das Vorige dazu, nachzuweisen, dass die Aenderungen der Lichtgeschwindigkeit und des electrischen Leitungsvermögens bei demselben Metall nicht parallel verlaufen, so zeigt folgende Zusammenstellung des Productes nc für die verschiedenen reinen Metalle, wie wenig nach den hier angegebenen Beobachtungen für verschiedene Metalle das Kundt'sche Gesetz bestätigt wird. Die Werthe von n beziehen sich auf rothes Licht, die von c auf 0° C. Letztere Werthe sind den Beobachtungen Matthiesen's entlehnt.

	n	c	nc
Silber	0,20	100	20
Kupfer	0,58	77,4 u. 93,1	45 u. 54
Gold	0,31	55,9	17
Aluminium	1,62	33,8	55
Zink	2,36	27,4	65
Magnesium	0,40	25,5	10
Cadmium	1,31	22,1	29
Eisen	2,52	14,4	36
Zinn	1,66	12,6	21
Platin	2,16	11,5	25
Blei	1,97	10,5	21
Antimon	3,17	4,3	14
Quecksilber	1,87	1,6	3
Wismuth	2,07	1,2	2

1) W. Siemens, Pogg. Ann. **113.** p. 91. 1861.
2) C. L. Weber, Wied. Ann. **27.** p. 145. 1886.

Zink und Wismuth geben die extremsten Werthe für $n\varkappa$. Hinsichtlich des letzteren bemerke ich noch, dass die Structur des optisch untersuchten Stückes krystallinisch war, sodass die Kundt'sche Vermuthung[1]), es möchte das Wismuth vielleicht deshalb bei seinen Untersuchungen eine Ausnahmestellung einnehmen, weil das optisch untersuchte Stück unkrystallinisch sei und das Leitungsvermögen c bisher nur am krystallinischen Wismuth bestimmt sei, hiernach keine Bestätigung erfährt.

Die electromagnetische Lichttheorie führt zu den beiden Relationen[2]):

$$\frac{n^2\varkappa}{\lambda V} = \mu c, \quad n^2 - n^2\varkappa^2 = \mu K V^2,$$

wo μ die magnetische Permeabilität, c die Leitungsfähigkeit, K die Dielectricitätsconstante des Metalls bedeutet, V die Lichtgeschwindigkeit in Luft. Die erste der beiden Gleichungen ist einer Prüfung fähig, da c bekannt ist und μ, abgesehen vom Eisen, Nickel und Wismuth bei allen untersuchten Metallen gleich 1. Es müsste danach für dieselbe Farbe $n^2\varkappa$ angenähert proportional der Leitungsfähigkeit C sein. Dies wird nach der Tabelle der p. 537 auch nicht angenähert bestätigt. Da $n\varkappa$ im allgemeinen bei den verschiedenen Metallen weniger variirt als n, so müsste nach der obigen Gleichung n um so kleiner sein, je kleiner c ist, also gerade dem Kundt'schen Gesetz entgegen. Es ist nun aber aus der Tabelle für die Constanten weit eher das letztere, als das erstere herauszulesen. Dass die numerischen Werthe von $n^2\varkappa/\lambda V$ und c von ganz verschiedener Grössenordnung sind, hat schon Maxwell bei Gold, kürzlich Hr. Wien[3]) bei Silber beobachtet. Auch nach den hier angegebenen Werthen von $n^2\varkappa$ tritt dies ein.

Diese Thatsachen enthalten aber nach meiner Meinung immer noch keine directe Widerlegung der electromagnetischen Lichttheorie. Denn die Werthe der Constanten für unendlich grosse Wellenlängen kennen wir bei den Metallen

1) Kundt, l. c. p. 487.

2) Maxwell, Lehrb. der Electr. u. des Magnet., übers. von Weinstein. 2. p 553. 1883.

3) W. Wien, Wied. Ann **35**. p. 48. 1888.

noch durchaus nicht, da die Annahme nicht berechtigt ist, dass sie sich nur wenig von den für Lichtbewegung gültigen Constanten unterscheiden. Nach den Versuchen des Hrn. Rubens[1]) wächst das Reflexionsvermögen J für Silber, Kupfer, Eisen, Nickel bedeutend mit wachsender Wellenlänge. Dies schliesst entweder auf Wachsen der Grösse $U^2 = n^2(1 + \varkappa^2)$, oder auf Abnehmen des Brechungsexponenten n mit wachsender Wellenlänge. Es wäre danach, falls das erstere einträte, wohl denkbar, dass $n^2\varkappa/\lambda$ für sehr grosse Wellenlängen erheblich grösser wäre, als für Lichtwellenlängen.

Diese Fragen können wohl erst dann der Entscheidung näher gerückt werden, wenn es gelingt, electromagnetische oder electrodynamische Wellen von solch kurzer Periode darzustellen und beobachten zu können, dass dadurch der Anschluss an die grössten Wellen strahlender Wärme gewonnen wird. Da electrische Wellen genügend hoher Schwingungszahl durch den Durchgang durch Krystalle ebenso polarisirt werden müssen, wie Wärme- und Lichtwellen, so wäre es denkbar, dass derselbe Apparat, mit dem man die Constanten eines Metalles für die Lichtbewegung bestimmt, z. B. durch Reflexion mit Zuhülfenahme zweier Nicols und des Babinet'schen Compensators, unverändert auch zu der Bestimmung der Constanten für electrische Wellenbewegung dienen könnte. Es würde sich also darum handeln, an Stelle der Licht- oder Wärmequelle einen Erreger von sehr schnellen electrischen Schwingungen zu setzen, und an Stelle des lichtempfindlichen Organs oder des Bolometers ein Instrument, welches sehr schnelle electrische Schwingungen wahrzunehmen gestattet. Nach der electromagnetischen Lichttheorie wäre dann erforderlich, dass die Constanten für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Absorption der electrischen Wellen mit stetig abnehmender Wellenlänge ohne Sprung in die für die Wärme- und Lichtbewegung gültigen Constanten übergingen.

Göttingen. Phys. Inst., November 1889.

1) H. Rubens, l. c. p. 265.

II. *Ueber die freie Oberfläche bewegter Flüssigkeit; ein Beitrag zur Theorie der discontinuirlichen Flüssigkeitsbewegungen; von A. Oberbeck.*

1. Für die freie Oberfläche einer gleichmässig sich bewegenden Flüssigkeit von mässiger Ausdehnung gilt bekanntlich dieselbe Bedingung, wie für die „Trennungsflächen", welche sich im Innern einer Flüssigkeit bilden können, die Bedingung, dass der Druck überall denselben Werth besitzen muss.

Bei Ausschluss von Reibung und bei Beschränkung auf stationäre Bewegungen ist der Druck p durch die Gleichung bestimmt:

$$\frac{p}{\varrho} = C - \tfrac{1}{2}v^2 + V,$$

wo v die Geschwindigkeit, V das Potential der Kräfte und C eine Constante ist.

Die Berechnung solcher Grenzflächen[1]) wurde bisher nur für den Fall ausgeführt, dass *keine beschleunigenden Kräfte* auf die Flüssigkeit wirken, sodass also die Geschwindigkeit in der ganzen Ausdehnung der Grenzfläche denselben Werth hat. Aber auch bei dieser Annahme konnte das Problem nur für die Strömung in einer Ebene gelöst werden.

Für eine Reihe einfacher, auch dem Versuch leicht zugänglicher Fälle habe ich die freie Oberfläche von Flüssigkeiten berechnet, welche sich unter dem Einfluss der Schwere bewegen, wobei auch die Annahme, dass die Bewegung ausschliesslich in einer Ebene erfolgt, nicht mehr festgehalten wird.

Dabei zeigte sich, dass in der Feststellung der Bedingungen für die freie Oberfläche noch eine bisher nicht hervorgehobene Eigenthümlichkeit zu beachten ist.

1) H. von Helmholtz, Berl. Monatsber. p. 215. 1868. G. Kirchhoff, Vorlesungen über math. Physik p. 291. 1877. M. Planck, Wied. Ann. **21.** p. 499. 1884. W. Voigt, Gött. Nach. Nr. 13. p. 347. 1888. P. Molenbroek, Wied. Ann. **35.** p. 62. 1889.

Die oben angeführte Gleichung für die freie Oberfläche kann auch geschrieben werden:

$$E = \tfrac{1}{2} v^2 - V,$$

d. h. *die Gesammtenergie der Volumeneinheit der an der freien Oberfläche sich bewegenden Flüssigkeit besitzt überall denselben Werth.*

Dieser Satz ist aber nicht allgemein richtig. Bei vielen in der Natur vorkommenden Flüssigkeitsbewegungen gibt es Stellen ihrer Bahn, in welchen ihre Energie eine Veränderung erfährt. Der eben besprochene Satz kann deshalb auch nur auf solche Theile der freien Oberfläche angewandt werden, welche nicht durch Orte unstätiger Energieänderung getrennt sind. Verfolgt man aber die Flüssigkeit von einem derartigen Gebiet durch eine Curve discontinuirlicher Energieänderung auf ein anderes, so muss sich die Constante E sprungweise ändern.

Als ein naheliegendes Beispiel kann man einen Wasserfall ansehen.

Die freie Oberfläche des Oberstromes und des Wasserfalls selbst würden mit Benutzung derselben Constanten zu berechnen sein. Am Fuss des Falles findet aber ein bedeutender Energieverlust statt. Für die freie Oberfläche des unteren Stromes ist eine andere Energieconstante zu benutzen. Es handelt sich hier um eine Erscheinung, welche der Energieänderung ähnlich ist, die ein Massenpunkt erfahren muss, wenn derselbe auf einer vorgeschriebenen, aber an gewissen Stellen unstetig sich ändernden Bahn bleiben soll.

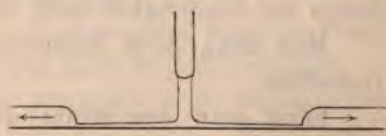
Bei dem oben angeführten Beispiel vollzieht sich die Energieänderung in einem zwischen zwei Querschnitten der Flüssigkeit befindlichen Raum. Es gibt auch Flüssigkeitsbewegungen, bei denen die Energieänderung in einer so dünnen Schicht stattfindet, dass man dafür annähernd einen einzigen Querschnitt annehmen kann.

Die Erscheinungen, um welche es sich dabei handelt, werden vielen schon gelegentlich aufgefallen sein.

Nichtsdestoweniger scheinen mir dieselben als einfache Beispiele für die soeben angestellten Betrachtungen von einigem Interesse. Nach einer kurzen Beschreibung dieser

Bewegungen in dem zweiten Abschnitt folgt eine Berechnung derselben in dem letzten Abschnitt, aus welcher die Gestalt der freien Oberfläche, insbesondere auch die discontinuirliche Aenderung derselben sich ergibt.

2. Lässt man einen verticalen Wasserstrahl von mässiger Geschwindigkeit auf eine horizontale Platte fallen, so breitet sich die Flüssigkeit vom Mittelpunkt des Strahles aus in einer sehr dünnen Schicht nach allen Seiten aus. In einer Entfernung von einigen Centimetern erhebt sich die freie Oberfläche zu einer Höhe von einigen Millimetern. Von dort strömt die Flüssigkeit mit erheblich geringerer Geschwindigkeit nach dem Rande der Platte ab. War die Platte horizontal und nicht zu klein, so erfolgt die Niveauänderung in einem Kreise um den Mittelpunkt des Strahls. Die beistehende Figur gibt einen Durchschnitt der beschriebenen Erscheinung. Der Versuch lässt sich auch mit einem Alkoholstrahl anstellen. Das Material der Platte ist von geringem Einfluss. Es wurden Glasplatten, Metallplatten und Holzplatten benutzt. Hiernach wird man annehmen dürfen, dass die Flüssigkeit fast ohne Reibung über die Platte gleitet.



Der Radius des zuvor erwähnten Kreises, welcher als Unstetigkeitskreis bezeichnet werden soll, ist hauptsächlich von der Geschwindigkeit des zufliessenden Wassers abhängig. Bei kleinen Geschwindigkeiten ist derselbe sehr klein, sodass sich dann nur eine ringförmige Vertiefung um den Mittelpunkt des Strahls bildet. Bei Geschwindigkeiten des Strahls von 100 bis 500 cm ergaben sich Kreise von 2 bis zu 6 cm Radius. Wurde die Geschwindigkeit noch weiter gesteigert, so wurde die Erscheinung dadurch getrübt, dass das aufschlagende Wasser zu spritzen begann.

Die Versuche wurden mit den einfachsten Mitteln angestellt. Ein an dem Hahn der Wasserleitung befestigter Schlauch führte zu einer Glasröhre, deren innerer Durchmesser ungefähr 4 mm betrug. Die Ausflussmenge wurde durch Verstellen des Hahnes verändert und gemessen, indem

die Zeit bestimmt wurde, in welcher ein gewisses Flüssigkeitsvolumen ausströmte. Die Geschwindigkeit konnte dann aus dem Querschnitt des Strahles bestimmt werden, welcher die Oeffnung nahezu cylindrisch verliess. Letztere befand sich stets in geringer Entfernung über der Platte.

Der Radius des Unstetigkeitskreises hängt mit der Höhe der Niveauerhebung zusammen. Dieselbe ist dadurch bedingt, dass sich an den Rändern der Platte infolge der Oberflächenspannung eine convexe Fläche bildet, welche bewirkt, dass nach dem Aufhören des Zuflusses auf der Platte eine Schicht von einigen Millimetern Höhe sich erhält. Wird die Höhe dieser Schicht dadurch vergrössert, dass die Ränder der Platte mit einer verticalen Wand von geringer Höhe versehen werden, so wird die Flüssigkeit tiefer und infolge dessen der Unstetigkeitskreis kleiner.

Man kann diese Versuche noch in mancherlei Weise verändern.

Lässt man den Strahl auf die horizontale Platte in schräger Richtung treffen, so entsteht eine Unstetigkeitscurve, welche bei geringer Neigung des Strahls noch nahezu kreisförmig ist. Doch fällt der Mittelpunkt des Strahls nicht mehr mit dem Mittelpunkt des Kreises zusammen, sondern ist nach der Seite verschoben, nach welcher der auffallende Strahl geneigt ist. Bei einem grösseren Einfallswinkel des Strahls hat die Unstätigkeitscurve eine mehr elliptische Form.

Ist der Strahl vertical, die Platte aber etwas geneigt aufgestellt, so ist die Unstetigkeitscurve hauptsächlich auf der oberen Seite der Platte gut ausgebildet und liegt dort dem Mittelpunkt des Strahles nahe, während sie auf der unteren abgeflacht ist und entfernter liegt.

Zwei verticale Strahlen, welche neben einander auf dieselbe horizontale Platte fallen, beeinflussen sich fast gar nicht, so lange ihre Unstetigkeitskreise sich nicht berühren. Decken sich dieselben aber zum Theil, so erhebt sich in ihrer gemeinsamen Sehne die Flüssigkeit in einer dünnen, verticalen Schicht, welche sich in ihrer Ebene in heftig fortgeschleuderte Tropfen auflöst. Die nicht zusammenfallenden

Theile der beiden Unstetigkeitscurven werden hierdurch wenig verändert.

3. Die zuerst beschriebenen Versuche, bei welchen ein verticaler Strahl eine horizontale Platte trifft, lassen sich durch eine einfache Rechnung darstellen.

Denkt man sich um den Mittelpunkt des Strahls einen kleinen Kreis beschrieben, so ist die Bewegung der Flüssigkeit ausserhalb dieses Kreises nahezu horizontal. Jedenfalls sind überall die Verticalcomponenten verschwindend klein im Vergleich zu der ziemlich bedeutenden Horizontalgeschwindigkeit.

Da ferner die Reibung bei dieser Bewegung keinen Einfluss auszuüben scheint, so kann man die Geschwindigkeit in der ganzen, überall nur geringen Tiefe als gleich gross ansehen.

Da endlich die Gestalt des Plattenrandes, wenn die Platte nicht zu klein ist, die Bewegung nicht weiter beeinflusst, so kann die horizontale Fläche als unendlich gross angenommen werden.

Aus den oben angeführten Gründen kann man sich die Horizontalebene vor Beginn des Zuflusses mit einer Flüssigkeitsschicht von geringer Höhe h bedeckt denken. Wir nehmen an, dass dieselbe in grosser Entfernung von dem Mittelpunkte des Strahles auch während des Zuflusses dadurch constant erhalten wird, dass das zuströmende Wasser entfernt wird, entsprechend dem Verhalten von Platten von endlicher Grösse, wo das überschüssige Wasser über den Rand der Platte abfliesst.

Hiernach erhält man die folgenden Bewegungsgleichungen für die Flüssigkeit, mit Ausschluss des kleinen, um den Mittelpunkt des Strahles beschriebenen Kreises. Es sei r die Entfernung eines Punktes von diesem Mittelpunkt, die Tiefe der Flüssigkeit sei dort x und v die radiale Geschwindigkeit.

Bezeichnet man mit m das in der Zeiteinheit zufliessende Volumen der Flüssigkeit, deren Dichtigkeit gleich Eins angenommen wird, so ist:

$$m = 2\pi r \,.\, x \,.\, v. \tag{1}$$

In dieser Gleichung sind x und v als Functionen von

r anzusehen. Für die freie Oberfläche gilt ferner die Gleichung:

$$e = v^2 + 2Gx, \tag{2}$$

wenn die Schwere als einzig wirkende Kraft angenommen wird. Die Grösse e ist eine Constante; doch kann dieselbe, wie früher besprochen, von einer Unstetigkeitscurve an einen anderen Werth annehmen.

Durch Elimination von x erhält man zur Berechnung von v:

$$v^3 - e.v + \frac{Gm}{r\pi} = 0. \tag{3}$$

Diese Gleichung dritten Grades liefert nur dann positive, reelle Werthe für v, wenn die Bedingung des irreduciblen Falles erfüllt ist.

Setzt man:

$$\cos\gamma = -\frac{G.m}{2\pi r}\sqrt{\frac{27}{e^3}}, \tag{4}$$

so muss der absolute Werth des rechts stehenden Ausdruckes kleiner als Eins sein. Der Winkel γ mag so gewählt werden, dass derselbe zwischen π und $3\pi/2$ liegt.

Für v erhält man dann zwei mögliche, positive Wurzeln:

$$v_1 = \sqrt{\frac{4e}{3}} \cdot \cos\frac{\gamma}{3}, \tag{5}$$

$$v_2 = \sqrt{\frac{4e}{3}} \cdot \cos\left(\frac{2\pi - \gamma}{3}\right). \tag{6}$$

Die dritte Wurzel würde für v einen negativen Werth geben. Ist v bekannt, so ergibt sich der zugehörige Werth von x nach Gl. (1). Um zu entscheiden, welche Werthe für v und x zu wählen sind, ist es zweckmässig, die Veränderungen dieser Grössen mit wachsendem r zu verfolgen. Durch Differentiation der Gleichungen (1) und (2) erhält man:

$$\frac{dx}{dr} = \frac{mv}{\pi r^2 (e - 2v^2)}, \qquad \frac{dv}{dr} = -\frac{mG}{\pi r^2 (e - 2v^2)}.$$

Es kommt hierbei hauptsächlich auf das Vorzeichen des Ausdruckes $e - 2v^2$ an. Wenn derselbe an einer Stelle der Bahn verschwindet, so würden dort v und x discontinuirliche Veränderungen erleiden.

Es mag hier noch bemerkt werden, dass Sir William Thomson[1]) auf eine ähnliche Formel geführt wurde bei der

1) W. Thomson, Phil. Mag. (5) **22.** p. 355. 1886.

Berechnung der Tiefe eines Flusses, welcher zwischen parallelen Seitenwänden über einen unebenen Boden fliesst.

Da für sehr grosse Werthe von r v sehr klein wird, so besitzt dort e den Werth $2Gh$. Setzt man:

$$e_1 = 2Gh, \tag{7}$$

so ist für dasjenige Gebiet der Ebene, für welches dieser Werth gilt: $e_1 > 2v^2$. Hier wächst x und v nimmt ab. Für kleine Werthe von r ist v gross und x klein. Es sei dort:

$$e_2 = v_0^2 + 2Ga, \tag{8}$$

wo $2Ga$ klein ist im Vergleich zu v_0^2. Dort ist also: $e - 2v^2$ negativ. Daher nimmt x ab und v wächst mit zunehmendem r.

Hiernach ist für das erste Gebiet, da γ mit zunehmendem r wächst, die Wurzel v_1 zu wählen. Auch ist dort in der Gleichung $e = e_1$ zu setzen. Für das zweite Gebiet gilt die Wurzel v_2 (mit Benutzung der Constanten e_2). Die Abgrenzung des ersten Gebietes gegen das zweite folgt durch die Erwägung, dass nach Gl. (4) r nicht unter einen gewissen Werth sinken kann. Man erhält diesen Grenzwerth ϱ, wenn $\gamma = \pi$ ist,

$$\varrho = \frac{m}{h^{3/2}} \sqrt{\frac{27}{32\pi^2 G}}. \tag{9}$$

Bezeichnet man die hierzu gehörenden Werthe von v und x mit ω und ξ, so ist:

$$\omega = \sqrt{\frac{2Gh}{3}}, \qquad \xi = \frac{2h}{3}. \tag{10}$$

Diese Gleichungen geben also den Radius des Unstetigkeitskreises, die dort beginnende, kleinere Geschwindigkeit und die plötzlich eintretende grössere Tiefe.

Der weitere Verlauf der Strömung und die Gestalt der freien Oberfläche von dort bis zu grossen Werthen von r folgt aus den Gleichungen (4) und (5). Es ist:

$$\cos\gamma = -\frac{\varrho}{r}, \quad v = 2\omega \cos\frac{\gamma}{3}, \quad x = -\frac{\xi}{2}\frac{\cos\gamma}{\cos\frac{\gamma}{3}}. \tag{11}$$

Für das zweite, innere Gebiet erhält man:

$$(12)\quad \begin{cases} \cos\gamma = -\dfrac{Gm}{2\pi r}\sqrt{\dfrac{27}{(v_0^2+2Ga)^3}}, \\ v = 2\sqrt{\dfrac{(v_0^2+2Ga)}{3}}\cos\dfrac{2\pi-\gamma}{3}, \qquad x = \dfrac{m}{2\pi r v}. \end{cases}$$

Nimmt man an, dass für einen kleinen um den Mittelpunkt des Strahles gezogenen Kreis mit dem Radius r_0 die Geschwindigkeit v_0 von derselben Grössenordnung wie in dem auffallenden Strahl selbst ist, so erhält man für $\cos\gamma$ sehr kleine Werthe. Der Winkel γ ist also nur wenig kleiner als $2\pi/3$ und nähert sich noch weiter diesem Werthe mit wachsendem r.

Dementsprechend ist v bis an die Grenze des Unstetigkeitskreises fast constant, während die Tiefe der Flüssigkeit fortdauernd abnimmt. Ich habe diese Rechnungen auf das folgende Beispiel angewandt. Es sei die in der Zeiteinheit zufliessende Menge $m = 100$ ccm, die Höhe in grosser Entfernung $h = 0{,}4$ cm. Für den Kreis $r_0 = 0{,}5$ cm sei die Geschwindigkeit 400 cm/sec.

Dann ergibt sich für den Unstetigkeitskreis:

$$\varrho = 3{,}69 \text{ cm}, \quad \omega = 16{,}18 \text{ cm/sec}, \quad \xi = 0{,}2667 \text{ cm}.$$

Im inneren Gebiete bleibt die Geschwindigkeit nahezu constant auf 400 cm. Der Winkel γ beträgt schon für $r = r_0$ $269^0\,51'$ und nähert sich noch mehr dem Grenzwerth von 270^0 mit wachsendem r.

Dagegen nimmt die Tiefe mit wachsendem r von 0,08 bis 0,01 cm ab. Hiernach ist $2Gx$ sehr klein im Vergleich zu v^2. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht nimmt plötzlich einen 27fachen Werth an, während die Geschwindigkeit in demselben Verhältniss kleiner wird.

Aus Gleichung (9) folgen ferner die bei den Versuchen auftretenden Erscheinungen: Der Radius des Unstetigkeitskreises wächst mit der zufliessenden Menge und nimmt ab mit der Höhe, auf welcher die Flüssigkeit in grösserer Entfernung gehalten wird.

Wie oben auseinander gesetzt wurde, erhält man andere Gestalten der Unstetigkeitscurven, wenn der einfallende Wasserstrahl die Platte in schräger Richtung trifft, oder wenn die Platte nicht mehr horizontal ist.

Auf den ersten Fall lassen sich die bisherigen Entwickelungen ohne Schwierigkeit anwenden. Zu diesem Zweck möge um den Mittelpunkt des Strahles ein Kreis beschrieben und durch denselben eine verticale Cylinderfläche gelegt werden. Der Radius dieses Kreises sei derart gewählt, dass in demselben die Strömung der Flüssigkeit nahezu als horizontal angesehen werden kann. Die Geschwindigkeit der durch die Cylinderfläche strömenden Flüssigkeit ist dann annähernd überall dieselbe, nicht aber die Tiefe der Flüssigkeit. Dieselbe ist am grössten in der Richtung, in welcher der Strahl mit den horizontalen Flüssigkeitsfäden den grössten (stumpfen) Winkel bildet; am kleinsten in der entgegengesetzten Richtung.

Bezeichnet man mit m_1 die in der Zeiteinheit durch den, über der Längeneinheit des zuvor erwähnten Kreises liegenden Theil der Cylinderfläche hindurchgehende Flüssigkeitsmenge, so ist dieselbe als Function des Winkels anzusehen, welchen der betreffende Radiusvector mit der zuvor erwähnten Richtung bildet. Diese Function wird etwa von der Form:

$$m_1 = a + b \cos \varphi$$

sein müssen.

Es lassen sich dann die früheren Betrachtungen auf ein zwischen zwei benachbarten Radienvectoren liegendes Stück der Ebene anwenden. Die Curve der unstetigen Niveauänderung würde sich in der Form ergeben:

$$\varrho = \text{Const.}\{a + b \cos \varphi\},$$

durch welche die Beobachtungen an schräg treffenden Strahlen wiedergegeben werden.

Bei Vergleichung der auseinandergesetzten Rechnung mit den beschriebenen Versuchen mag noch erwähnt werden, dass in Wirklichkeit die Niveauänderung nicht ganz so schroff erfolgt, wie es die Rechnung ergibt.

Dies liegt zum Theil daran, dass der Capillardruck bei sehr starken Krümmungen einen erheblichen Einfluss auf die Bildung der freien Oberfläche ausübt, während derselbe an Orten geringerer Krümmung im allgemeinen im Vergleich zu dem Glied $\frac{1}{2}\omega^2 + Gx$ zu vernachlässigen ist. Ferner vollzieht sich der Uebergang der einen Bewegungsform in

die andere — wenigstens bei grösseren Geschwindigkeiten — nicht ausschliesslich in einer geometrischen Fläche, da der Energieverlust auf der Bildung eines Wirbelringes beruht.

Die eben beschriebenen Erscheinungen gestatteten eine sehr einfache Art der Berechnung, weil es sich um die Bewegung einer Flüssigkeit von geringer Tiefe handelte. Ich möchte jedoch zum Schluss darauf hinweisen, dass ähnliche Vorgänge auch an der Oberfläche tieferer Flüsse vorkommen. Wird die Strömung derselben an einzelnen Stellen durch ein Hinderniss gestört, so beobachtet man in einiger Entfernung von demselben Niveauerhebungen, welche wohl als Stauung bezeichnet werden. Dieselbe ist eine für die praktische Hydraulik nicht unwichtige Erscheinung. Es scheint mir nicht unmöglich, diese Vorgänge in ähnlicher Weise zu behandeln, wie dies hier zunächst für die Bewegung von flachen Strömungen geschehen ist.

Greifswald, den 1. Februar 1890.

III. *Ueber das Sehen durch eine Kugel bei den Arabern;* *von Eilhard Wiedemann.*

1) Vor einiger Zeit hat Hr. Schellbach[1]) eine Notiz „Ueber eine unbekannte Eigenschaft der Convexlinsen" veröffentlicht. Die betreffende Eigenschaft war bereits den Arabern bekannt.

Die beiden arabischen Gelehrten, welche dieselbe, veranlasst durch das Studium des Regenbogens, durch geometrische Betrachtungen aufgefunden und dann experimentell constatirt haben, reihen sich würdig den anderen grossen arabischen Physikern, Al Birunî, Ibn al Haiṯam und Al Khâzinî an.

2) Der eine der beiden Forscher ist der Verfasser des Commentars zu der Optik des Ibn al Haiṯam in der Leydener Handschrift.[2]) Leider nennt er seinen Namen nicht, indess wissen wir, dass Kamâl ed Dîn Abû al Hasan al Fârisî einen Commentar zu der erwähnten Schrift verfasst hat, vielleicht ist dies derselbe, der uns hier vorliegt.

Unser Autor erzählt in der *Einleitung zu seinem Werke*, dass er sich schon lange dem Studium der Optik zugewandt habe, besonders hätten ihn diejenigen Erscheinungen interessirt, welche man beobachtet, wenn sich ein betrachteter Gegenstand hinter Wasser oder Glas befindet. Das, was über diese Fragen in Euklid's Optik mitgetheilt gewesen sei, habe ihm aber nicht genügt. Als er daher gehört habe, dass in persischen Bibliotheken ein Werk Ibn al Haiṯam's über diesen Gegenstand sich befände, sei er dahin gereist, habe dasselbe mit grossem Eifer studirt und mit einem Commentar versehen.

Bei seinen Arbeiten habe er sich reichlicher Hülfe und Unterstützung von Seiten eines Gelehrten in Persien zu er-

1) K. Schellbach, Zeitschr. für phys. u. chem. Unterricht **2.** p. 291. 1889.

2) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. **39.** p. 115. 1890.

freuen gehabt, dessen wissenschaftliche Bedeutung er selbst auf das höchste preist, nämlich von Ḳotb ed Dîn Abû al Ṯanâ Maḥmûd ibn Masûd al Schîrasî (1236—1311).[1])

3) An die *abgekürzte Redaction der Optik* des Ibn al Haiṯam und den *Commentar* schliessen sich zunächst weitere *Ausführungen einer Reihe von Aufgaben, welche sich auf die Brechung des Lichtes* beziehen, so über die Gestalt in der ein Kreis unter Wasser erscheint etc.

Daran reiht sich die *Einleitung* zur *Untersuchung der Himmelszeichen* (Regenbogen, Halo etc.), deren Inhalt im wesentlichen der folgende ist:

Zu den wunderbarsten Werken Gottes gehören die Himmelszeichen, vor allem der Halo und der Regenbogen. Frühere Gelehrte haben ihren Scharfsinn angestrengt, um die Ursachen der Entstehung derselben zu ergründen, und haben auch eine Reihe von Erklärungen geliefert, welche wohl theoretisch ganz richtig sind, aber nicht mit den thatsächlichen Verhältnissen übereinstimmen. „Da suchte ich Hülfe bei einem rechten Helfer, der den Schleier fortnehmen sollte, und er that dies und eröffnete mir eine Thür, durch welche wir eine Lösung der Sache erhoffen konnten. Ich habe dieselbe nun klar gelegt. Zunächst will ich aber die Ansichten der früheren Gelehrten wiedergeben und zwar des Ibn al Haiṯam[2]) und des Avicenna."[3])

Der Helfer ist jedenfalls der oben erwähnte Ḳotb ed Dîn al Ṯanâ. Er hat also die Ideen zu den Entwickelungen geliefert, welche Kamâl ed Dîn dann weiter ausgeführt hat. Wie viel Verdienst der eine und wie viel der andere Gelehrte hat, lässt sich jetzt nicht mehr angeben.

---

1) Näheres über die Einleitung und die Lebensverhältnisse der beiden Gelehrten denke ich an einem anderen Orte mitzutheilen.

2) Schriften des Ibn al Haiṯam, die hier in Frage kommen, sind sein Auszug der Meteorologie des Aristoteles (Ibn Abi Useibia ed A. Müller p. 97, Z. 18 v. oben), seine Schrift „Ueber den Regenbogen und den Halo" (ibid. Z. 6 v. unten).

3) Vgl. Wüstenfeld, Geschichte der arabischen Aerzte Nr. 128. Schriften des Avicenna, die sich mit Meteorologie beschäftigen, resp. Theile enthalten, die dies thun, sind Kitab al Schafâa (liber sanationis), der Auszug aus demselben Kitâb al Nagât, und wahrscheinlich wohl

Nun folgen die *Anschauungen Ibn al Haitam's über die Himmelszeichen*, die, wie schon die Figuren zeigen, sich eng an diejenigen des Aristoteles anschliessen und die, wie Kamâl ed Dîn angibt, einer im Jahre 419 d. H. im Monate Rageb eigenhändig von al Haitam geschriebenen Arbeit entnommen sind. Ganz kurz reihen sich die *Entwickelungen Avicennas'* an, entnommen der Physik in seiner Schafâa, alles stets von einem Commentar begleitet.

4) Im Anschluss an Avicennas' Ansichten weist Kamâl ed Dîn nun die *Unrichtigkeit der Ansichten der früheren Gelehrten* nach. Durch blosse Reflexion an den Wassertropfen könne kein Regenbogen entstehen, denn wenn an der Oberfläche einer Glaskugel das Bild eines Lichtes reflectirt wird, so zeige sich wohl ein Kreis, der in seinen verschiedenen Theilen verschieden hell sei, aber diese Reflexion könne nie Veranlassung geben zu dem Auftreten zweier räumlich getrennter Regenbögen, bei denen die Farben auch an verschiedenen Stellen liegen, ebensowenig lasse sich der Halo aus ihr erklären. „Lässt sich die Sache aber nicht so erklären, so muss man sie entweder von demselben Grundgedanken ausgehend, frei behandeln oder aber einen ganz neuen Weg einschlagen. Gott hat uns nun den Weg zu einer freien Behandlung gewiesen und wir hoffen, dass uns ein anderer Weg in derselben genügt."

Aus dem Folgenden geht hervor, dass die Reflexion an den Wassertropfen beibehalten wird, aber zu der Reflexion an der Oberfläche noch die Brechungen in die Tropfen und die Reflexionen im Inneren derselben herbeigezogen werden, gerade wie bei unserer modernen Erklärung.

Hierauf wendet sich der Verfasser zu der Brechung des Lichtes in Kugeln:

5) Das *erste Kapitel* enthält eine Revision der *Abhandlung über die Brennkugel von Ibn al Haitam.*

Einiges aus dieser Schrift habe ich schon früher mitgetheilt.[1]) Eine vollständige Uebersetzung soll an anderem

auch seine Commentare zu Aristoteles' Schriften. Eine Schrift, deren Titel direct auf den Halo und den Regenbogen sich bezöge, habe ich nicht finden können.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 7. p. 679. 1879.

Orte erscheinen. Ich bemerke hier nur noch, dass bei den Ableitungen auf das ausgiebigste Gebrauch gemacht wird von dem Satz: Dass bei einer Kugel der Brechungswinkel im Glase an der Eintrittsstelle gleich dem Einfallswinkel im Glase an der Austrittsstelle ist, oder dass daher Einfallswinkel und Austrittswinkel in der Luft einander gleich sind. (Kugelflächen und planparallele Flächen verhalten sich also in dieser Hinsicht einem sie durchsetzenden Lichtstrahl gegenüber gleich).

6) Das *zweite Kapitel über das Sehen der Gegenstände durch eine glatte Kugel* interessirt uns hier speciell.

Ich gebe nur einen ganz kurzen Auszug aus den arabischen Entwickelungen. Dieselben sind äusserst weitschweifig, wodurch das Studium sehr erschwert wird. Die Handschrift ist eine gute Gelehrtenhand, sehr correct, aber, wie schon die Verfasser des Leydener Handschriftencataloges sagen, „Charactere minutissimo et interdum lectu difficiliori exaratae". Indess dürfte die Mühe, die ich auf dieselbe verwandt, durch das Ergebniss belohnt sein.

Das zweite Kapitel zerfällt in vier Abschnitte.

7) Der erste behandelt das *Sehen durch eine Kugel.* Das Auge erhält von den Gegenständen durch die Bilder Kenntniss, welche sich längs der Strahlen fortpflanzen. Wenn das von einem Punkt auf geraden Linien fortschreitende Licht nach einer anderen Richtung reflectirt oder gebrochen wird, so wird der Punkt, nach dem die Richtung geht, als leuchtend angesehen. Ist ein Lichtstrahl AB ursprünglich in dem Punkt B nach BC reflectirt oder nach BD gebrochen und bewegt der Lichtstrahl sich dann in der Richtung CB oder DB nach dem Punkt B, so wird er in der Richtung BA weiter schreiten. Dasselbe gilt, wenn mehrere Brechungen oder Reflexionen eintreten. Ist dies aber der Fall, so können wir den Weg von Gegenstand zu Auge auch umgekehrt durchlaufen und entweder den Gegenstand als leuchtend ansehen oder aber das Auge.[1])

Strahlen, die von dem Mittelpunkt der Sonne nach einer durchsichtigen Kugel gehen, werden zweimal gebrochen, ein

1) Dieser Satz rührt also nicht von Witelo (Poggendorff, Geschichte der Physik p. 91), sondern von den Arabern her.

erstes mal aus der Luft in dieselbe, ein zweites mal aus derselben in die Luft.

Stellt man vor das Auge eine durchsichtige glatte Kugel, so ist das Gebilde zwischen dem Auge und dem ihm zunächst gelegenen Theile der Kugel eine Kegelfläche. Ihre Axe ist die Verbindungslinie der Mittelpunkte von Auge und Kugel. Der der Axe entsprechende Strahl geht in gerader Richtung ungebrochen fort. Die anderen Strahlen werden an der Kugel gebrochen. Je weiter man sich von dem Pol (dem Schnittpunkt der Axe mit der Kugel) entfernt, um so grösser werden die Einfallswinkel. Der Einfallswinkel von 90° liegt am Ende des Schnittes. Ist nun der Abstand des Auges so gross, wie der des Sonnenmittelpunktes, so gestalten sich die Brechungen nach früheren Entwicklungen (in der Schrift über die Brennkugel) folgendermassen. Die Strahlen, welche auf einen Punkt der Kugel unter dem Einfallswinkel von 40° auftreffen, gelangen nach der Brechung auf einen Punkt der Kugel, auf den auch diejenigen Strahlen treffen, die dem Einfallswinkel von 50° entsprechen. Ebenso gelten für Strahlen mit Einfallswinkeln unter 40° und über 50°, dieselben Betrachtungen, wie für die Sonnenstrahlen. Alle Strahlen, die auf die Kugel treffen, werden infolge der Glätte reflectirt und infolge der Durchsichtigkeit gebrochen. Treffen sie auf die Kugelfläche auf der anderen Seite, so werden sie von neuem reflectirt und gebrochen.

Wir zeichnen eine der Brechungsebenen, welche die Kugel in einem Kreise schneiden, wir ziehen vom Auge Strahlen nach den Bögen, deren Enden Einfallswinkeln von 10, 20 bis 90° entsprechen. Solcher Linien sind es 9, mit der Axe 10. Wir nennen die 5 ersten die erste und die übrigen die zweite Schaar.

Alle diese Strahlen werden nach der Brechung auf einem Stück der Kugel vereint, das dem ersten gerade gegenüber liegt, dessen Pol dem Pol des ersten gegenüber liegt und dessen Umfang eine Kreisfläche ist. Zwischen letzterer und dem Pol liegt ein Zehntel eines grössten Kreises der Kugel. Wir nennen diese Kreisfläche die Vereinigungsfläche.

Wir betrachten zunächst die erste Schaar der Strahlen. Sie treffen die Vereinigungsfläche in ihrer ursprünglichen

Reihenfolge auf, d. h. die von der Axe entfernteren werden nach einem von der Axe weiter entfernten Punkt hin gebrochen.

Die Strahlen der zweiten Schaar treffen in einer der ursprünglichen Reihenfolge entgegengesetzten auf, d. h. die von der Axe entfernteren werden nach Punkten, die der Axe näher liegen, gebrochen. Es ist gezeigt worden, dass alle Strahlen die Axe ausserhalb der Kugel treffen, mag nun die Kugel an dem zugewandten Ende vollkommen sein oder nicht (d. h. mag sie dort von einer Kugeloberfläche oder einer Ebene begrenzt sein).

Der der Axe nähere Strahl trifft dieselbe in einem Punkt, welcher weiter von dem Pol des Vereinigungsortes absteht. Ist die Kugel vollkommen, so werden die Strahlen ein zweites mal gebrochen und ihr Schnittpunkt mit der Axe liegt näher an dem Pol.

8) Im zweiten Abschnitt wird zunächst gezeigt, dass, *wenn das Auge sich näher an der Kugel befindet, es einen grösseren Theil der abgewandten Fläche derselben sieht, als wenn es weiter davon entfernt ist.*

Dies wird folgendermassen bewiesen. (Fig. 1.)

Das Auge befinde sich zunächst in l, dann gelangen die von dem Auge ausgehend gedachten Strahlen nach rg, und rg wird von dem Auge gesehen. Drehen wir nun die ganze Figur um den Mittelpunkt des Kreises, sodass l nach u kommt, g nach f, r nach o, so sieht das Auge jetzt das Stück of. Rücken wir das Auge nach n, so ist aus der Construction klar, dass es dann das ganze Stück go übersieht.

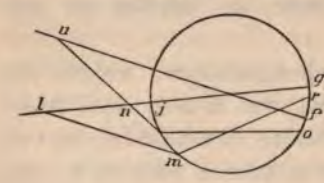


Fig. 1.

Der Absatz schliesst: „Dies habe ich durch den Versuch bewiesen. Ich habe das Auge der Kugel sehr genähert, und die Kugel auf ein beschriebenes Blatt Papier gelegt, da habe ich von der Schrift mehr wahrgenommen, als wenn das Auge von der Kugel weiter entfernt war."

9) Anschliessend hieran wird eine *Terminologie* für die Räume eingeführt, die von den Strahlen der ersten und der

zweiten Schaar erfüllt sind: sie sind charakterisirt durch die Reihenfolge, in der die Strahlen auf den Vereinigungsort treffen (Fig. 2).[1])

Weiter wird darauf aufmerksam gemacht, dass durch die Brechung das Licht geschwächt wird, und zwar um so stärker, je stärker die Brechung ist[2]), daraus folgt dann, dass in dem inneren Kegel die Wärme grösser ist, als in dem äusseren, und zwar um so grösser, je näher man der Axe sich befindet.

10) Der Verfasser verfolgt nun die Strahlen genauer, welche im Abstand von 50 Grad vom Pol auf die Kugel fallen. Sie werden nach *th* und *kh* gebrochen, dadurch zerfällt die Ebene der Zeichnung in mehrere Abschnitte, und bei einer Rotation um ihre Axe auch der Raum. Jenachdem ein Körper sich in dem

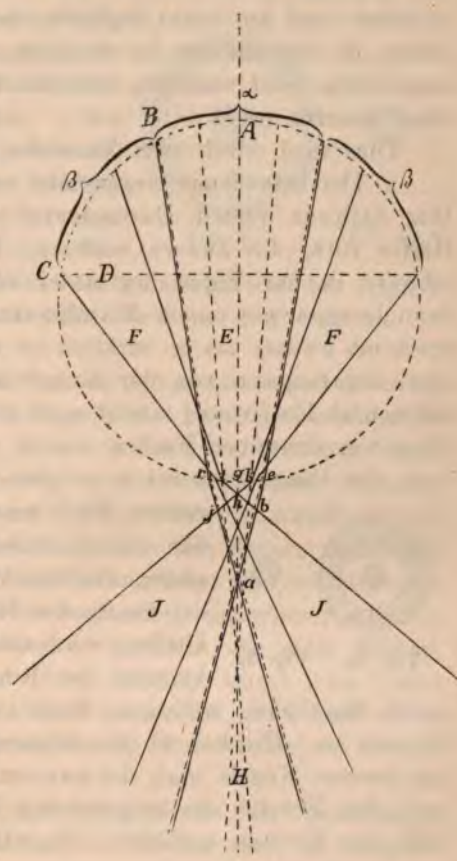


Fig. 2.

1) Die Figur trägt folgende Bezeichnungen: *A* Pol des zugewandten Stückes, *B* Grenze der beiden Kegel, *C* Tangentialpunkt, er ist die Grenze des zugewandten Stückes, *D* Sehne des zugewandten Stückes, *E* Mittelkegel, *FF* Hohlraum, *H* umgekehrter Mittelkegel, *JJ* umgekehrter Hohlraum. Die durch den Bogen α zusammengefassten Strahlen bilden die erste, die durch die Bögen $\beta\beta$ zusammengefassten die zweite Schaar, *re* ist der Vereinigungsort. Die kleinen Buchstaben stehen im Original, die nicht punktirten Linien sind im Original schwarz, die punktirten roth.

2) Dieser Satz rührt also nicht von Wîtelo her. Poggendorff, Geschichte p. 91.

Theil *thk*, *ajhb* oder den Theilen *khbe* und *thjr* befindet, oder in zweien zugleich, muss er, durch die Kugel betrachtet, verschiedenartige Bilder liefern, aufrechte, verkehrte, oder verkehrte und aufrechte zugleich, indem sich bei der Brechung die Reihenfolge der Strahlen von innen nach aussen umgekehrt, nicht umkehrt, oder für einen Theil umkehrt, für einen anderen nicht.

Dies wird durch zwei Versuche geprüft.

a) Der betreffende Gegenstand sei klein, etwa ein Kreis. Wir halbiren seinen Durchmesser und machen die eine Hälfte roth, die andere schwarz, (Fig. 3_a statt roth und schwarz in der Figur horizontal und vertical gestrichelt), dann bringen wir seinen Mittelpunkt nach dem Punkt *h*, er erscheint grösser als er wirklich ist und aufrecht. Man entfernt ihn langsam von der Kugel längs der Axe. Mit zunehmender Entfernung nimmt seine Grösse zu, bis man einen Ring von denselben Farben wie er selbst sieht. (Fig. 3_b) [1]), d. h. der Ring erscheint aus einem schwarzen und einem rothen Theil zusammengesetzt. Die beiden Ringe stossen unmittelbar aneinander. Bei zunehmendem Abstand nimmt die Breite des Ringes langsam zu, sein Umfang wird aber kleiner, der Kreis im Inneren des Ringes wächst und nimmt durch Berührung mit dem Kreis selbst die Gestalt des Kreises an. Hierbei ist der Gegenstand bis an die Spitze des inneren Kegels nach der zweiten Brechung gelangt, tritt er in den Bereich des umgekehrten Kegels ein, so wird das Bild des Kreises verkehrt. Es wird kleiner und kleiner, kleiner als es vorher war und so geht es fort, bis es den Blicken entschwunden ist.

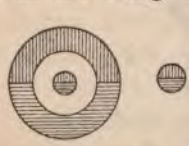


Fig. 3_b. Fig. 3_a.

b) Es seien zwei Kreise (Fig. 4_a) um einen Mittelpunkt gegeben, von denen der grössere roth und der kleinere schwarz und voll ist. Man stellt sie so, dass die Axe, welche durch ihren Mittelpunkt geht, senkrecht auf ihnen steht. Befinden sie sich in dem umgekehrten Kegel ausserhalb des Brennkegels, so sieht man zwei Kreise in der richtigen Lage,

1) Innerhalb des Ringes bleibt der Kreis selbst sichtbar. Die Figuren stehen nicht im arabischen Text.

d. h. der grössere ist roth und der kleinere schwarz. Nähert man sie der Kugel, so werden sie fortwährend grösser. Kommt man so nahe, dass der Umkreis des kleinen mit dem Brennpunkt zusammenfällt, so sieht man einen schwarzen Kreis in dem Inneren der kleineren schwarzen auftreten. *(Dies ist der Versuch des Hrn. Schellbach.)*

Fig. 4_b.

Fig. 4_a.

Die beiden Kreise weichen auseinander, der grössere nach dem Rande, der kleinere nach der Mitte, bis dass der Umkreis des grösseren mit der Begrenzung der Kugel zusammenfällt, und er erscheint als ein rother Kreis.

In einem bestimmten Stadium haben wir von aussen nach innen, wenn wir von den nicht gefärbten Partien absehen, einen rothen, einen schwarzen, einen rothen, einen rothen, einen schwarzen Kreis (wie dies Fig. 4_b, die, wie 4_a, nicht im arabischen Text steht, erläutert). Beim weiteren Annähern verschwindet einer der drei Kreise nach dem andern, indem sie über die Begrenzung der Kugel herausrücken und es bleiben nur die beiden inneren, sobald die Begrenzung des grösseren rothen Kreises innerhalb des Raumes *thk* fällt. In einer Bemerkung wird noch beigefügt, dass demnach durch eine Kugel das rechte links erscheint und umgekehrt, und dass dieses durch das Experiment bewiesen sei für leuchtende Körper und für gefärbte.

Sehr eingehend erörtert und durch die beistehende Figur 5 erläutert (die punktirten Linien sind im Original roth, die nicht punktirten schwarz) wird *der Gang der Strahlen, die von d ausgehen, bei einmaliger Brechung in die Kugel, und a) bei einmaliger und b) bei zweimaliger Reflexion innerhalb derselben und zweiter Brechung aus der Kugel in die Luft.* Zur Untersuchung werden gewählt, ein Strahl (1), der dem Mittelkegel angehört, der Grenzstrahl (2) des Mittelkegels, der Grenzstrahl des Hohlraumes (4) und ein beliebiger Strahl desselben (3). Es wird gezeigt, wie die ursprünglich rechts gelegenen Strahlen nach der ersten Reflexion nach links kommen und umgekehrt.

Nur für die nicht punktirten Strahlen ist der Gang auch nach der zweiten Reflexion gezeichnet. Hieran schliessen sich die folgenden Beobachtungen an:

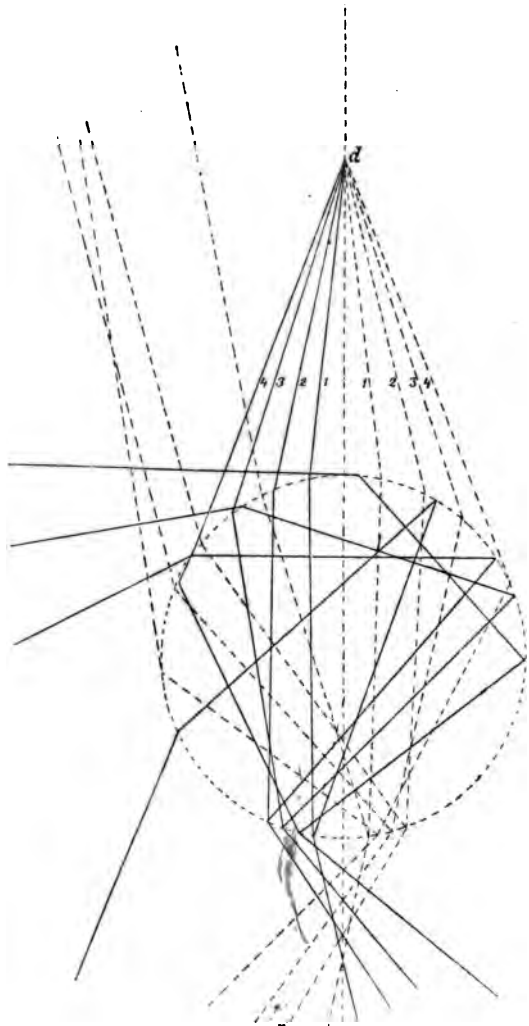


Fig. 5.

a) Beobachtung der nach einer Reflexion gebrochenen Strahlen. Der Beobachter geht in ein verfinstertes Haus, in dem ein Loch sich befindet, durch welches das Sonnen-

licht einfällt. In das Sonnenlicht hält er eine Glaskugel und legt auf die Erde, da, wo das Licht auftritt, einen schwarzen Körper. Dann umhüllt er die eine Hälfte der Kugel mit einem dichten weissen Körper und blickt auf die Seite desselben, welche der Kugel zuliegt. Dort sieht er einen farbigen Bogen, dessen Mittelpunkt auf der Seite zwischen dem Mittelpunkt der Kugel und der Sonne liegt. Der innere Theil des Bogens ist heller als der äussere. Der Bogen ist ein Stück der Basis des Kegels, welcher die nach einmaliger Reflexion gebrochenen Stahlen enthält. Nähert man den dichten Körper der Glaskugel, so wird der Kreisbogen kleiner, seine Breite geringer und die Farben undeutlicher.

Ueber die Farben verbreitet sich der Verfasser an einer anderen Stelle, wir gehen hier nicht darauf ein.

b) Beobachtung der gebrochenen und zweimal reflectirten Strahlen. Diese geschieht in ganz derselben Weise, nur wird sie mit dem Auge direct vorgenommen, „denn beobachtet man in derselben Weise, wie bei der Brechung nach einmaliger Reflexion, so findet man die Sache wie bei directer Beobachtung, nur ist die Beobachtung wegen der geringeren Lichtstärke schwieriger, gerade ebenso wie es bei der Brechung nach einmaliger Reflexion der Fall ist, wenn die Lichtquelle nicht so kräftig wie die Sonne ist, sondern eine Lampe oder der Mond ist oder die Kugel weit absteht".

Der Beobachter sieht in dem Brennkegel sehr helles und ungefärbtes Licht, das gebrochene Bild nach einmaliger Reflexion ist etwas gefärbt, nach zweimaliger Reflexion stärker gefärbt.

12) In dem diesem Abschnitte folgenden werden dann die gewonnen Resultate auf die *meteorologischen Erscheinungen der Himmelszeichen* angewandt, dabei auch Reflexionen und Brechungen beim Vorhandensein mehrerer Kugeln besprochen. Den Hauptregenbogen erklären unsere Gelehrten, gerade wie wir heute, durch einmalige, den Nebenregenbogen durch zweimalige Reflexion im Inneren der Tropfen.

13) Dann folgt in der Handschrift noch eine *Abhandlung über Schatten*, eine *über Sonnenfinsternisse*, ein *Auszug aus der Abhandlung Ibn al Haitam's über das Licht.*[1])

1) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 337. 1883.

14. Einen Versuch, bei dem ein schwarzer Punkt durch eine Glaskugel betrachtet als Ring erscheint, beschreibt auch Ibn al Haiṯam in seiner Optik[1]) und ihm folgend Wîtelo.[2]) Eine Vergleichung der Erklärung der Erscheinungen bei Ibn al Haiṯam und Kamâl ed Dîn zeigt, wie weit der letztere dem ersteren voraus war.

15) Die im obigen mitgetheilten Untersuchungen dürften ein glänzendes Zeugniss für die Thätigkeit arabischer Forscher auf dem physikalischen Gebiete ablegen. Sie sind doppelt interessant deshalb, weil wir gar keine Andeutung haben, dass die Griechen oder Römer sich wissenschaftlich mit der Brechung an gekrümmten Flächen befasst haben, während bei der Erörterung der Erscheinungen an den Hohlspiegeln sich den Arabern manche Anknüpfungspunkte im Alterthum boten.

Inwieweit Wîtelo, Theodoricus Saxonicus, de Dominis u. s. f., die im Mittelalter Erklärungen des Regenbogens aufstellten und dabei abweichend von Aristoteles Reflexionen im Inneren der Tropfen zur Erklärung herbeizogen, durch die arabischen Entdeckungen beeinflusst waren, lässt sich auf Grund des vorliegenden Materials noch nicht entscheiden; dass die abendländischen Gelehrten auch hier gewiss vieles den Arabern zu verdanken haben, dürfte kaum zweifelhaft sein.

Erlangen, im Januar 1890.

---

1) Opticae ed. Risner lib. 7. pro. 49. p. 277.
2) Witelo, lib. 10. prop. 43. p. 440.

IV. *Ueber die Durchlässigkeit einiger Gase für hochgespannte Entladungen aus einer Spitze; von Karl Wesendonck.*

Während über das sogenannte electrische Spitzenlicht bei Atmosphärendruck schon von Faraday, und später besonders von Lehmann, eingehende qualitative Untersuchungen herrühren, sind die bei diesen Erscheinungen auftreenden positiven oder negativen Potentialwerthe zugleich mit den dabei entladenen Electricitätsmengen nur wenig direct gemessen worden. Auch die Untersuchungen der Herren G. Wiedemann und Rühlmann[1]) welche ähnliche Phänomene, nämlich den intermittirenden Uebergang der Electricität zwischen zwei Kugeln in verdünnten Gasen betreffen, sind ohne Spannungsmessungen angestellt. Bestimmungen an Geissler'schen Röhren, die wohl vorhanden sind, geben wegen Ladung der Glaswände keine allgemein gültigen Resultate, beziehen sich auch fast immer auf geringe Dichten. Hr. Röntgen[2]) hat dagegen beide in Betracht kommenden Grössen, allerdings ebenfalls bei verdünnten Gasen, eruirt, aber lediglich die positive Electricität eingehend berücksichtigt. Ueber die negative ist nur bemerkt, sie besitze ein kleineres Minimumpotential[3]) als die positive. Die Herren v. Obermeier und v. Pichler[4]) haben auch Messungen über Spannungen und entladene Electricitätsmengen zwischen Spitze und Platte bei Atmosphärendruck veröffent-

1) G. Wiedemann u. Rühlmann, Pogg. Ann. **145.** p. 235 u. flg. u. 364 u. flg. 1872.

2) Röntgen, Gött. Nachr. f. 1878. p. 390.

3) Minimumpotential nennt Hr. Röntgen den kleinsten Potentialwerth, bei dem die Entladung eben noch bestehen kann, wenn man während des Durchganges der Electricität die Spannung verkleinert; ist noch keine Entladung vorhanden, so beginnt dieselbe erst bei einem etwas höheren Potential.

4) v. Obermeier u. v. Pichler, Wien. Ber. **93.** p. 924 u. flg. 1887.

licht, aber wiederum nur näheres über die negative Electricität angegeben. Auch scheinen bei ihren Versuchen besondere Umstände gewaltet zu haben; denn sie finden bei gewissen Entfernungen[1]) der geladenen Spitze von der abgeleiteten Platte kleinere positive Potentiale als wie negative bei nahezu gleicher Stromstärke. Es kann sein, dass bei mächtigen Strömen (drei zusammengekoppelte Influenzmaschinen) eine starke Büschelbildung an der positiv geladenen Spitze eingetreten war, wodurch die Leitfähigkeit des Gases bedeutend erhöht werden kann. Verfasser selbst hat einmal beobachtet, wie bei Bildung eines schönen Büschels die positive Electrometerablesung der negativen fast gleich wurde. Sonst aber ergaben sehr zahlreiche Versuche immer wieder, *dass bei gleichen zwischen Spitze und Platte überströmenden Electricitätsmengen die negative Spannung cet. par. erheblich niedriger ist als die positive.*

Vor einiger Zeit, als die vorliegende Arbeit schon weit vorgeschritten, erschien eine Abhandlung von Hrn. Jaumann[2]), in der für Glimmentladung in staubfreier Luft von gewöhnlicher Dichte die Beziehung zwischen Potential- und übergehenden Electricitätsmengen auf Grund eingehender Messungen für beide Electricitäten aufzustellen gesucht wird. Allerdings arbeitete Hr. Jaumann unter Umständen, die von den unserigen abweichen: Das Glimmen fand nämlich an einem Platindrahte statt, der coaxial in einem dnrch ein Galvanometer abgeleiteten Messingcylinder angebracht worden war. Der Zusammenhang zwischen Potential V und entladenen Quantitäten J liess sich durch eine empirische Formel darstellen, wonach:

$$V = C_0 + C_1 J + C_2 J^2 + \cdots$$

Eine zweite Gleichung:

$$V = C_0 + C_1 S + C_{12} S^2$$

soll das ursprüngliche Entladungsgesetz darstellen, welches gelten würde, wenn der Zustand des Entladungsfeldes sich infolge der Entladung nicht änderte.

---

1) Nämlich 5 cm und 10 cm nicht mehr bei 15 cm, sie weisen auch auf die Möglichkeit von Seitenentladungen hin.

2) Jaumann, Wien. Ber. 97. p. 1587. 1889.

Weiteres hier in Betracht kommendes Material vermochte ich nicht aufzufinden. Beobachtungen und Messungen, die sich sonst wohl noch finden, beziehen sich auf Umstände, die keine genaue Definition der Entladungsbedingung gestatten, wie die Staubfiguren, Erscheinungen an der Oberfläche und im Inneren von Flüssigkeiten, Halbleitern und Isolatoren. Eine grössere Anzahl von genauen Messungen liegen für den Fall von Funkenentladungen vor, ohne dass indessen auch auf diesem Gebiete die gewünschte Uebereinstimmung erreicht wäre.[1]) Das zeigen auch die Verschiedenheiten, welche in den Ansichten über den Einfluss der Artunterschiede der Electricitäten bei den Funkenentladungen noch bestehen, welchen Einfluss Verfasser[2]) nach seinen Versuchen bei reinen[3]) Funken bestreiten zu müssen glaubt. Hr. Jaumann[4]) endlich hält nach seinen Versuchen überhaupt die Höhe des Potentials allein nicht für massgebend, indem Funken viel leichter auftreten, wenn der Potentialwerth der Electrode nicht constant ist, sondern hin und herschwankt. Dann zeigen sich auch polare Differenzen, die bei constanter Spannung und nicht zu grossem Electrodenabstande verschwinden.[5])

Wenn nun schon in Betreff der verhältnissmässig gut untersuchten Funkenentladungen noch manches nicht hat definitiv festgestellt werden können, so gilt dies um so mehr

---

1) Man sehe die Tabelle von Freyberg, Wied. Ann. **38.** p. 254. 1889.

2) Wesendonck, Wied. Ann. **38.** p. 222. 1889.

3) Es dürfte bei Funkenpotentialbestimmungen nicht überflüssig sein, den Einfluss begleitender Büschel- und Glimmentladungen zu beachten, was bisher meines Wissens nicht geschehen, obwohl solche sich bisweilen bemerkbar machten. Hr. Paschen z. B. hat infolge starker Büschelbildung gewisse höhere Spannungen mit positiver Electricität bei seinem Funkenmikrometer nicht erreichen können.

4) Jaumann, Wien. Ber. **97.** p. 765. 1888.

5) Im letzteren Falle ist nach Verfassers Ansicht zu beachten, dass bei solchen langen Funkenstrecken sehr leicht Büschel oder dergleichen auftreten, wie bei den eben erwähnten Versuchen Paschen's. Aehnliches gilt wohl auch für die polaren Unterschiede, die Hr. Freyberg bei kleinen Kugeln fand l. c. p. 247.

von dem Spitzenlichte. Hr. Röntgen hat allerdings ein interessantes Gesetz nahe bestätigt gefunden, nämlich, dass das Product aus Minimumpotential und mittlerer Molecularweglänge nahe constant ist, wonach also das Minimumpotential bei verschiedenen Gasen wesentlich nur von der Zahl der zwischen den Electroden befindlichen Molecüle abhinge.[1]) Bei den Funken scheinen die neueren Untersuchungen übereinstimmend zu ergeben, dass der Widerstand einer Funkenstrecke innerhalb weiter Grenzen ebenfalls nur von der Zahl der zwischen den Electroden befindlichen Molecüle abhängt, unabhängig von dem Vorzeichen der Ladung, so lange man ein und dasselbe Gas bearbeitet.[2]) Bei verschiedenen Gasen ist aber der Widerstand, den jedes einzelne Molecül leistet, je ein anderer. Nach Verfassers Ansicht hat Röntgen's Gesetz insofern etwas auffallendes, als kein speciell von der Natur des Molecüls abhängiger Factor dabei auftritt. Wie verhält es sich aber mit der negativen Electricität, da das Gesetz nur aus Messungen mit positiver Ladung gewonnen worden? Da die negativen Minimumpotentiale andere sind als die positiven, so müsste, wenn obiges Gesetz für beide Electricitäten gelten soll, das negative Minimumpotential dem positiven proportional sein, d. h. das Verhältniss derselben wäre von der Natur des Gases unabhängig. Daran knüpft sich weiterhin die Frage, ob die bei negativen und positiven Potentialen cet. par. entladene Electricitätsmenge nicht auch ein von der Natur des Gases unabhängiges Verhältniss besitzen, ob also das Gas nur in der Weise von Einfluss sei, dass es die jeweiligen entladenen Mengen vermindert oder vermehrt, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen der Ladung. Nach den soeben angegebenen neueren Versuchsergebnissen bei Funken erschien ein solches Verhalten durchaus nicht unmöglich. Aus den vorhandenen Messungen über Spitzenlicht und verwandte Erscheinungen war indessen ein bestimmtes Ergebniss nicht zu erlangen. Die Herren G. Wiedemann und Rühlmann haben wohl verschiedene

1) Bei zersetzbaren Gasen, wie Leuchtgas, finden sich Abweichungen, doch kann das wohl nicht auffallen, auch wenn das Gesetz sonst richtig ist.

2) Paschen, Wied. Ann. 37. 1889.

Gase in Betracht gezogen, aber es fehlt, wie schon bemerkt, an Spannungsmessungen, und ohne genaue Kenntniss des Verlaufes der Potentialänderungen ist in unserer Sache aus stark intermittirenden Entladungen nicht viel zu schliessen. Hr. Holtz[1]) hat die Bildung von Büscheln in einem Strom von Leuchtgas beobachtet, und aus der Veränderung des Tones geschlossen, dass der Austritt negativer Electricität im Vergleich zu Luft erschwert, der positiver dagegen erleichtert werde. Damit wäre für Leuchtgas gezeigt, dass die Minimumpotentiale sich nicht proportional ändern für beide Electricitäten. Jedoch, abgesehen davon, dass die Schlussweise aus der Häufigkeit des Auftretens der Büschel mir nicht ganz zwingend erscheint, wie ich anderswo auseinandersetzen werde, bildet dieses Gas gerade eine Ausnahme von Hrn. Röntgen's Regel. Es ist leicht zersetzbar (vielleicht mit polaren Unterschieden), Kohlenstaub, durch Zerlegung entstanden, wird von negativer Electricität schneller als von positiver niedergeschlagen. Dann wäre aber das Entladungsfeld für die beiden Electricitäten nicht mehr dasselbe.

Bei diesem Stande der Dinge habe ich zunächst versucht, experimentell festzustellen, *ob für die zwischen einer geladenen Spitze und einer abgeleiteten Platte unter gewöhnlichem Druck in verschiedenen Gasen übergehenden Electricitätsmengen einmal bei gegebenen Spannungen sich bestimmte constante Werthe ergeben, und zweitens, ob dabei die in verschiedenen Medien entladenen Mengen beider Electricitäten bei gegebenen Spannungen in constanter Beziehung zu einander stehen.*

Ueber die Ergebnisse dieser in gewissem Sinne nur als *Vorversuche* anzusehenden Untersuchungen erlaube ich mir in dem Folgenden zu berichten.

Ich wählte die Combination Spitze-Platte, da hierbei die polaren Unterschiede sehr deutlich auftreten. Ich arbeitete ferner bei Atmosphärendruck, um dieselben Verhältnisse zu haben, unter denen sich die polar stark verschiedenen Lichterscheinungen an hochgespannte Electricität erzeugenden Apparaten, z. B. der Influenzmaschine, zeigen. Bei Verdünnungen ändern dieselben ihren Charakter, wie deutlich

1) Holtz, Carl's Rep. 17. p. 340. 1881.

die Beobachtungen und Abbildungen von Lehmann [1]) zeigen, und es wäre besonders zu untersuchen, welchen Einfluss dies auf die Spitzenausströmung hat.

Ich habe, da es sich, wie gesagt, *zunächst nur um Vorversuche handelte*, nicht mit einem absoluten Electrometer gearbeitet, sondern die Einstellung auf eine bestimmte Spannung mit dem modificirten Henley'schen Quadrantelectrometer ausgeführt, das mir schon bei mehreren Untersuchungen gute Dienste geleistet. Demselben wurde durch Verschiebung der Kugel d [2]) eine passende Einstellung gegeben, sodass die in Folgendem zu beschreibenden Versuche unter gleichen Spannungen angestellt wurden, so lange man dieselbe Einstellung beibehielt. Dies war der Fall vom Sommer 1888 ab bis zum Schluss. Die vorhergehenden Versuche hatten nur eine *nahe gleiche Einstellung*, sind also nur miteinander, aber nicht mit den späteren Beobachtungen streng vergleichbar. Die Reduction der Angaben des Electrometers auf absolute Maasse liesse sich durch Vergleich mit einem absoluten Electrometer ausführen; ich habe indessen nur die Funkenstrecken zwischen den Kugeln (von 17 und 17,1 mm Durchmesser) eines Funkenmikrometers gemessen, welche einigen Ausschlägen des Electrometers entsprechen, um so ungefähr einen Begriff zu haben von den zur Anwendung gelangenden Potentialen.

Es entsprachen den Spannungen 30° 22° 16° 12° 10° 5° (bei der Einstellung vom Sommer 1888) folgende Funkenstrecken:

Spannung	Funkenstrecke in mm	Nach Freyberg Spannungen in Volt bei Kugeln von	2 cm	1 cm Durchm.
30°	11,56—11,90	11	30900;	26400
		12	32700;	27900
22	8,63	9	27200;	25100
16	6,49	8	24600;	23200
12	5,23	7	22500;	21000
		6	19500;	19300
10	4,57	5	17000;	16800
		4	14400;	14000
5	2,88	3	11600;	11700

1) Lehmann, Molecularphysik. **2.** p. 265 u. f.
2) Wesendonck, Wied. Ann. **30.** Taf. I Fig. 7. 1887.

Die Angaben nach Freyberg, die ich daneben gesetzt habe, gestatten ungefähr die Grenzen zu schätzen, zwischen denen die Spannungen gelegen haben, welche bei meinen Untersuchungen in Betracht kamen. Beobachtungen mit Kugeln von 17 mm Durchmesser sind mir nicht bekannt. Die Zuleiter zu den Kugeln waren ungefähr 1 cm dick.

Absolute Angaben[1]) haben ja in unserem Falle eigentlich nur wenig Sinn, da sie ja nur speciell für die verwendete Spitze Geltung haben. Man müsste sonst die Gestalt der äussersten Spitze, die ja hier wesentlich, ganz genau kennen. Eine solche Spitze liesse sich wohl anfertigen, aber es schien mir zunächst wesentlich von Bedeutung, *das Verhalten der Entladungen kennen zu lernen, zu wissen, wie weit dieselben Regelmässigkeiten resp. Unregelmässigkeiten zeigen.* Die eigenthümlichen Resultate und Schwierigkeiten, die sich hierbei herausstellten, veranlassten mich, zunächst die Untersuchungen nicht weiterzuführen. Um den Schwierigkeiten, welche intermittirende Ladungen, wie schon erwähnt, darbieten, möglichst zu entgehen, wurde die Spitze nur zum Glimmen, d. h. ruhigem Leuchten, gebracht, welches bei beiden Electricitäten im rotirenden Spiegel keine Zerlegung in einzelne Bilder mehr erkennen lässt. Sobald grössere Büschel auftreten, geben sich solche im Drehspiegel sofort als discontinuirlich zu erkennen; aber auch dann noch gibt der leuchtende Stern an der Spitze, der beim Glimmen allein vorhanden, einen ununterbrochenen Streifen. Das positive Leuchten ist hierbei eigentliches Glimmen, die negative Erscheinung aber ein kleiner Lichtpinsel, der indessen auch keine Intermittenzen zeigt. Wenn auch die Erscheinungen, mit denen gearbeitet wurde, wohl nicht in strengem Sinne continuirlich sind, so bedingen sie doch jedenfalls nur sehr kleine Veränderungen der Spannung, und die Einstellung derselben liegt derjenigen stets sehr nahe,

1) Allerdings musste ich dabei auf die Ausstellung des sogenannten wirksamen Potentials, d. h. der Differenz des Potentials, unter welchem die Entladung geschieht, und dem Minimumpotentiale verzichten, doch hat Hr. Röntgen mit demselben keine einfacheren Resultate als sonst erlangt, sodass die Bedeutung des wirksamen Potentials bislang noch weniger erheblich.

welche den Spannungen, unter denen das Ausströmen stattfindet, entspricht.

Um die Entladungen in verschiedenen Gasen und staubfreier Luft vornehmen zu können, befanden sich Spitze und Platte in einem Messingcylinder, Fig. 1, von 21 cm innerem Durchmesser und 26 cm Länge; ein innen mit Drahtnetz überzogenes kleines Fenster, 1,5 cm hoch und 4,5 cm lang, gestattete den Einblick in das Innere. Der Cylinder ruhte auf einem kleinen Holzbock, der zur eventuellen Isolirung auf eine Glasplatte aufgekittet war, welche ihrerseits auf einem Tische lag. Durch einen um den Cylinder geschlungenen Kupferdraht, der weiterhin zu dem Quecksilbergefäss α Fig. 1 führte, wurde der Cylinder mit der Wasserleitung verbunden. Die Entladungen geschahen alsdann in einer Metallhülle von constantem Potential. Entfernte man den Kupferdraht aus α und tauchte ihn in Napf β, so kam der Cylinder mit dem Galvanometer in Verbindung und konnte so eine etwaige zum Cylinder übergehende Entladung nachgewiesen werden. Die ziemlich breiten Ränder a und b des Cylinders sind sorgfältig glattgeschliffen, sodass sich zwei Messingdecken A und B bei Dichtung mit etwas Fett luftdicht auf dieselben aufsetzen lassen. Schrauben dienen zum Anpressen der Deckel. Diese sind in ihrer Mitte durchbohrt und in die Oeffnungen dickwandige Glasröhren π eingekittet, die nach innen und aussen etwas hervorragen. In jede derselben ist eine Stopfbüchse eingekittet, durch welche sich luftdicht je ein Messingstab mit eingravirter Millimetertheilung verschieben lässt. Zur Ablesung derselben befanden sich Nonien aus Ebonit von den Messingdeckeln isolirt angebracht. Auf das im Inneren des Cylinders befindliche Ende der Stäbe M und N konnten Electroden von verschiedener Grösse und Gestalt aufgeschraubt werden. Bei den Versuchen, die hier beschrieben werden sollen, wurde indessen nur eine vergoldete Spitze von ca. 10^0 Kegelöffnung am Stab M angebracht und eine Kupferplatte von ca. 15 cm Durchmesser an dem anderen verwendet. Die Entfernung der Spitze von der Platte wurde so gewählt, nämlich (34,1 mm), dass bei den stärksten verwendeten Spannungen kein Strom zum Messingcylinder überging, also die

ganze entladene Electricitätsmenge von der Spitze zur Platte überging. Dass dies der Fall war, wurde dadurch constatirt, dass man die Cylinder in der früher erwähnten Weise mit dem Galvanometer in Verbindung brachte unter directer Ableitung des mit der Platte versehenen Stabes *N*. Beim Auftreten stärkerer negativer Ströme als derjenigen, welche

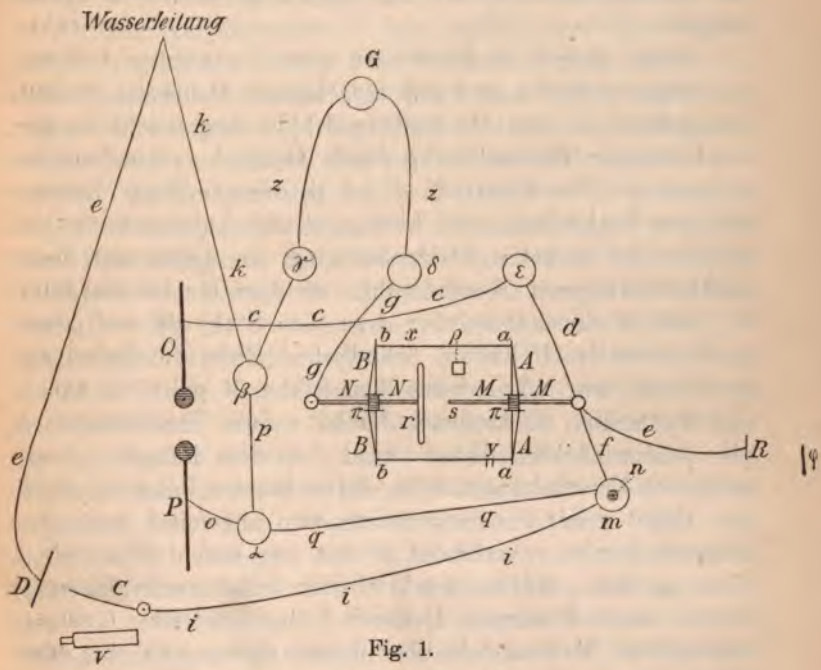


Fig. 1.

bei der Einstellung verwendet worden waren, (was infolge der eigenthümlichen Stromschwankungen, die sich aus den vorliegenden Versuchen ergaben, leicht der Fall sein konnte), fand sich später bei Ableitung des Cylinders durch das Galvanometer ein kleiner Ausschlag von höchstens 0,75 Scalentheilen, während beim Arbeiten mit positiver Electricität die Hülle durchweg stromlos blieb. Die kleine negative Strömung ist auf die Resultate unserer Versuche von keinem Einfluss, sodass von einer Aenderung der Entfernung der Spitze von der Platte abgesehen wurde. Die Ladung des Cylinders hatte nicht etwa ihren Grund in dem Ueberströ-

men von Electricität auf der Aussenseite von dem Stabe M aus infolge mangelhafter Isolirung, denn der Ausschlag des Galvanometers stellte sich ein, sowie die Stromstärke zwischen Spitze und Platte gross wurde, auch bei den kleinsten Spannungen, wie bei den Versuchen mit Wasserstoff. Im Falle eines Ueberströmens wegen mangelhafter Isolirung hätte der Hüllenstrom sich mit der Spannung wesentlich ändern müssen.

P und Q sind die Electroden einer Voss'schen Influenzmaschine; $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ sind mit Quecksilber theilweise gefüllte Glasgefässe, in die die Leitungsdrähte eingetaucht werden. β ist mit der Wasserleitung durch Draht k verbunden, mit α durch p. Die Electrode P ist in unserer Figur durch o mit α in Verbindung, also über p, β und k abgeleitet.[1]) Von Q (also der isolirten Electrode) ging ein dicker mit Kautschuk überzogener Kupferdraht c zu dem Quecksilbergefäss ε[2]), von da ein eben solcher d zu dem Stabe M, auf dessen im Inneren des Cylinders befindlichen Ende die Spitze aufgeschraubt war. Von demselben Stabe M geht ein dünner mit Kautschuk überzogener Draht e zum Electrometer R, ein zweiter nackter, dicker Draht f zu dem Knopfe n, einer grösseren Verstärkungsflasche, deren äussere Belegung durch den Draht q mit α communicirte, also abgeleitet war. Ein fernerer Draht i verbindet n mit der einen Electrode C eines grossen, früher beschriebenen Funkenmikrometers[3]), dessen zweite Electrode D durch l abgeleitet ist. C ist ein zugespitzter Messingstab, über dessen Spitze sich eine Messingkugel schrauben lässt. D ist zumeist eine Metallscheibe, die bisweilen durch eine Nadel oder Spitze ersetzt wurde. Schraubte man die Kugel auf, so strömte keine Electricität aus der Electrode C aus, wenn D eine Platte war. Der ganze von der Maschine gelieferte Strom konnte alsdann von M nach N übergehen. Dies war nicht mehr der Fall,

---

1) Sollte mit der anderen Electricität gearbeitet werden, so wurde c auf P gelegt und o zur Verbindung von Q mit β verwendet.

2) Die Einschaltung von ε verhinderte eine Uebertragung der Erschütterungen der Maschine auf die Electroden des Entladungsgefässes.

3) Wesendonck, Wied. Ann. **30.** p. 9. 1887.

wenn C oder D eine Spitze trugen, und man konnte die Spannung an M und den damit verbundenen Leitern reguliren, indem man die beiden Pole C und D einander mehr oder minder näherte. Von der M gegenüberstehenden Electrode N führte ein mit Kautschuk überzogener Draht zu dem Quecksilbergefäss δ, von diesem ein eben solcher Draht z zum Wiedemann'schen, für electrostatische Zwecke eingerichteten Galvanometer G und weiter zum Quecksilbergefäss γ, das durch h mit β in Verbindung steht. Etwa 2 m von G entfernt befanden sich Scala und Ablesefernrohr in genau fixirter Stellung. Das Galvanometer war nicht compensirt, um die hierbei eintretenden Schwankungen zu vermeiden. Dafür aber wurde eine Töpler'sche Ablesung mit doppelter Spiegelung verwendet.[1]) Um bei länger anhaltendem Hindurchgehen des Stromes zwischen M und N das Eintreten von etwaigen Nullpunktsänderungen leicht zu übersehen, wurde das Galvanometer nur während der Zeit, da Ablesungen stattfinden sollten, in den Stromkreis eingeschaltet. Hierzu diente ein Seidenfaden, der von dem Tische, auf dem Fernrohr und Scala standen, über passende Träger zu dem Drahte d führte, sodass man durch Anziehen, resp. durch Nachlassen des Seidenfadens b aus dem Quecksilbergefäss δ herausheben, resp. wieder eintauchen konnte. Um aber dabei die Ableitungen der Platte N nicht zu unterbrechen, wurde in das Gefäss α ein Kupferstäbchen hineingestellt, das für gewöhnlich infolge seiner eigenen Schwere an dem Stabe N anliegt, durch Anziehen eines zweiten Seidenfadens aber von N entfernt werden konnte, sobald man das Galvanometer eingeschaltet hatte.

Das Electrometer wurde ebenfalls mit einem Fernrohr V, dessen Stellung markirt, abgelesen und zwar war V auf einen Spiegel φ gerichtet, in dem der getheilte Quadrant des Electrometers sich spiegelte. Der Abstand zwischen V und dem Spiegelbilde betrug etwa 2 m.

Ein Hauptaugenmerk musste natürlich auf die Güte der

---

1) Bei den Galvanometerablesungen leistete mir Hr. cand. math. Müller sehr dankenswerthe Dienste.

Contacte gerichtet werden. Dieselben sind, wie man sieht, meist durch Quecksilber hergestellt, welches zu Unterbrechungen keine Veranlassung gibt. Die übrigen wurden möglichst sorgfältig eingerichtet, und zwar fast immer die Leitungsdrähte an die Contactstellen durch Anbinden mit Gummibändern angedrückt. Im Dunkeln gibt sich jede Unterbrechung der Leitung durch kleine Funken zu erkennen, auch da noch, wo zwar Berührung vorhanden, aber nur an einer sehr kleinen Stelle. Es wurden die Versuche nur dann als einwurfsfrei angesehen, wenn keinerlei solche Lichterscheinungen zu bemerken waren.

Die Beobachtungen geschahen nun in der Weise, dass ein Gehülfe die Scheibe der Influenzmaschine, ganz langsam anfangend, in allmählich immer schnellere Rotation versetzte, sodass der Zeiger des Electrometers möglichst continuirlich und ohne Schwankungen anstieg, bis er die gewünschte Stellung erreichte, und dann wurde er eine Zeit lang in dieser Lage zu erhalten gesucht. Der Beobachter vom Fernrohr V controlirte beständig das Verhalten des Electrometers, und erst bei guter Einstellung wurden die Galvanometerablesungen gemacht. Bei nicht ruhig stehendem Electrometerzeiger zu beobachten, etwa den Galvanometerausschlag zu notiren, der sich ergibt, wenn der Zeiger im Vorbeigehen eine gewisse Stellung durchläuft, ist misslich, denn nicht sofort, wenn am Electrometer eine gewisse Spannung angegeben wird, zeigt das Galvanometer den entsprechenden Ausschlag. Erst wenn die Spannung etwas auf derselben Höhe angehalten hat, bekommt man bleibend dieselbe Galvanometerablesung. Durch die Entladung gehen im Zustande des Gases Veränderungen vor sich, wie das ja auch die Beobachtungen Röntgen's über die Existenz eines Minimumpotentiales zeigen, welche einer gewissen Zeit bedürfen, um einen Gleichgewichtszustand bei constanter Spannung zu erreichen. Dann erst kann auch die der betreffenden Spannung entsprechende Stromstärke eintreten. Beobachtet man daher bei sich verändernder Ladung, so wird in dem Momente, da der Zeiger eine bestimmte Spannung angibt, der dieser entsprechende Gleichgewichtszustand im Gase noch nicht erreicht sein. Man erhält daher bei abnehmen-

dem Potentiale zu hohe, bei steigendem zu niedere Stromstärken. Die Einstellung des Electrometers ist zumeist am leichtesten mit Hülfe der Regulirungsvorrichtung *CD* zu erreichen, indem man die Maschine mit constanter Geschwindigkeit so dreht, dass sie mehr Strom liefert, als zur Herstellung der gewünschten Spannung nöthig ist. Bei einiger Uebung ist es übrigens auch ohne Anwendung des Regulators wohl möglich, die einer gewissen Spannung entsprechende Rotationsgeschwindigkeit der Maschinenscheibe zu erreichen und gute Einstellungen zu erzielen. Stand der Electrometerzeiger auf einem bestimmten Theilstrich eine kurze Zeit ruhig ein, so ergab sich alsdann eine ruhige Galvanometereinstellung, die abgelesen und notirt wurde. Meist fanden sich bei unmittelbar aufeinander folgenden, aber ganz unabhängigen Beobachtungen recht gute Uebereinstimmungen, soweit man sie bei dem bekanntlich variablen Charakter des Spitzenlichtes erwarten konnte. Die Beobachtungen geschahen im verdunkelten Zimmer, um jede leuchtende Ausströmung sofort bemerken zu können. Das Electrometer musste daher durch eine mit Reflector versehene Petroleumlampe beleuchtet werden, deren Stelle genau bezeichnet war. Denn das Electrometer ist sehr empfindlich gegen Veränderungen in seiner Umgebung; es wurde daher streng darauf geachtet, dass diese letztere vollständig unverändert blieb.

Um den Cylinder mit Gasen unter bestimmtem Druck füllen zu können, befanden sich an demselben zwei kurze Messingröhrchen x und y angelöthet, in die luftdicht je ein Glashahn eingekittet worden. Der eine stand mit einem Schwefelsäureventil, einem Quecksilbermanometer und einem Schwefelsäuremanometer in lediglich durch Zusammenschmelzen bewirkter Verbindung. An das Schwefelsäureventil wurde eine Körting'sche Wasserpumpe oder eine Hahnluftpumpe angeschlossen, um damit den Cylinder auspumpen zu können. Dies geschah meist bis zu einem Druck von 10 mm oder etwas darunter, welchen man an dem Quecksilbermanometer ablas. Das Schwefelsäuremanometer diente zur Herstellung des constanten Druckes, unter dem die Gase beobachtet werden sollten. Es bestand aus einer U-Röhre Fig. 2, deren einer Schenkel zwei kugelförmige Erweiterungen α und β

trug, an dessen anderem horizontal umgebogenen Schenkel zwei Glashähne l und m angeschmolzen waren. Durch das Röhrchen g wurde die Säure eingegossen bei herausgenommenen Hähnen l und m, sodass also Schenkel b mit der Atmosphäre communicirte. Dann setzte man die Hähne wieder ein und verschloss sie, worauf man dann das vorher zu einer feinen Spitze ausgezogene g rasch zuschmolz. Dann blieb das Manometer einige Tage so stehen, damit die Schwefelsäure das Innere desselben vollkommen austrocknen konnte. Hierauf wurde (nachdem der Barometerstand an einem Fuess'schen Normalbarometer abgelesen, nämlich 757 mm bei 21° Cels. (am 15. Februar 1888) rasch der Hahn m herausgenommen und die Einstellung der Schwefelsäure in beiden Schenkeln markirt. Die Temperatur im Arbeitsraum betrug dabei 17° R. = 21,25° C.

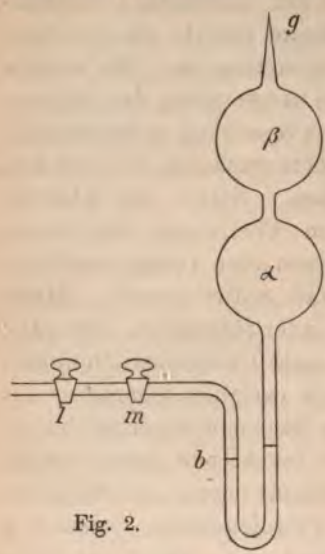


Fig. 2.

Ein genaues Einhalten der Temperatur während des Arbeitens erweist sich indessen nicht als nothwendig, *da Veränderungen von 14 bis 22° R. keinen merklichen Einfluss hatten*, wie leicht zu constatiren war. Gewöhnlich hielt sich die Temperatur zwischen 16—18° R., welche Wärmegrade sich meist schon von selbst in dem benutzten Arbeitsraume herstellten.

War nun der Cylinder mit einem Gase nahezu gefüllt, so verband man denselben durch vorsichtiges Oeffnen der Hähne l und m einen Augenblick mit dem Schwefelsäuremanometer und liess dann bei Bedarf weiter Gas einströmen, resp. pumpte aus, bis dass die Schwefelsäure wieder auf die Marken einstand beim Oeffnen von l und m.

Der zweite in die andere Messinghülse eingekittete Hahn stand mit einem System von Trockenröhren in Verbindung:

zunächst einer grossen U-Röhre, die abwechselnd Lagen von Glasperlen und Phosphorsäureanhydrid enthielt; dann, durch Vermittelung eines Hahnes, folgten drei Chlorcalciumröhren, weiter eine mit Baumwolle theilweise gefüllte cylindrische Röhre, ferner zwei grosse Schwefelsäureventile, auf welche, durch zwei Glashähne getrennt, eine lange, mit Baumwolle dicht vollgestopfte cylindrische Glasröhre folgte. Alle Verbindungen waren auch hier durch Verschmelzen hergestellt. Die weiteren Apparate richteten sich je nach der Art des eingeleiteten Gases. Bei Versuchen mit Luft wurde in die letzte Watteröhre (ich will sie in Zukunft einfach mit Röhre *B* bezeichnen) ein Gummipfropfen luftdicht eingesetzt, in dessen Durchbohrung man das eine Ende einer im Zickzack gebogenen, innen mit Glycerin benetzten Glasröhre steckte. Das andere Ende war wiederum an eine Cylinderröhre angeschmolzen, in welche eine mit Kalilauge getränkte Rolle Filtrirpapier eingeführt war, die durch öfteres Nachgiessen mit einer passenden Pipette feucht erhalten wurde. Bei Luft sowohl wie bei den folgenden Gasen evacuirte man den Cylinder und füllte ihn wieder mehrere mal, bevor die Füllung als definitiv angesehen wurde. Gelang es bei niedrigem Barometerstande nicht, durch spontanes Einströmen der Luft bis zum normalen Barometerstande zu gelangen, so benutzte man den einfachen, wohl von selbst verständlichen Druckapparat Fig. 3, dessen Röhre *a* durch einen Gummipfropf in die Kaliröhre eingesetzt wurde. In das Gefäss *B* füllte man Wasser.

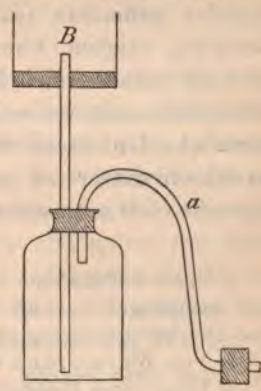


Fig. 3.

Ausser mit Luft habe ich, da zersetzbare Gase und solche, die die Electroden stark angreifen, ausgeschlossen sein sollten, nur noch mit Stickstoff und Wasserstoff gearbeitet.

Stickstoff wurde bereitet, indem man von Kohlensäure, Wasser und Staub befreite Luft durch ein mit Rollen aus Kupferdrahtnetz vollgestopftes Hartglasrohr, welches in einem

Verbrennungsofen zum starken Rothglühen erhitzt wurde, ganz langsam streichen liess.[1]) Dann reinigte man weiter mit Kalilauge, Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure, worauf der Stickstoff in die Watteröhre *B* eintrat und weiter ganz denselben Weg verfolgte, wie die Luft. Es wurden also etwaige durch Zerstäuben des Kupfers in der Glühhitze dem Stickstoff beigemengte Partikelchen zurückgehalten und ferner das Gas vollkommen getrocknet. Wasserstoff wurde mit einem Finkener'schen Apparate[2]), der ihn luftfreier als andere Vorrichtungen liefert, entwickelt aus verdünnter Salzsäure (ca. gleiche Volumina Wasser und reine Salzsäure) und reinem Zink unter Zusatz von etwas Platinchlorid entwickelt. Dann trat das Gas durch eine Kalistückchen enthaltende Röhre und Kalilauge; ferner behufs Reinigung durch Silbernitrat, concentrirte Kaliumpermanganatlösung, nochmals Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure, worauf es in die Watteröhre *B* und durch das Trockensystem in den Cylinder gelangte.

Wir wollen zuerst die Versuche mit Luft besprechen: Es wurde p. 589 hervorgehoben, dass ganz unabhängig von einander gemachte Galvanometerablesungen gute Uebereinstimmung zeigten, wenn dieselben bald aufeinander folgten; indessen ergaben sich beim Vergleiche verschiedener solcher unter sich nicht schlecht harmonirender Beobachtungsreihen erhebliche Unterschiede. So fanden sich bei 30° Spannung am Electrometer bei positiver und 22° bei negativer Ladung folgende Galvanometerausschläge[3]):

---

1) Speciell überzeugte man sich, dass die Hartglasröhre beim Glühen nicht zersprungen war, indem nachgesehen wurde, ob sie verdünnte Luft ohne Druckverminderung zu halten vermochte.

2) Von Warmbrunn und Quielitz in Berlin bezogen.

3) Diese ersten Beobachtungen sind mit einer Füllung angestellt worden, wie sie der erste Barometerstand lieferte, noch ohne Anwendung des Schwefelsäuremanometers. Letzteres geschah vom 15. Februar 1888 ab; doch zeigte sich gleich, dass *Veränderungen der Stellung der Schwefelsäure im Manometer um einige Centimeter keinen merklichen Einfluss auf den Galvanometerausschlag* ausübte. Man konnte dies am besten durch geringes Auspumpen constatiren, wobei keine neue Luft in den Cylinder gelangte.

6. Febr.		7. Febr.		8. Febr.	9. Febr.		10. Febr.	
−	+	−	+	+	−	+	−	+
36,9 [1])	33,7	35,5	24,5	Aehnliche	35,5	17	35	21,5
37,7	34	37	30	kleine	36	18,2	35	21
38	34,5		30	Werthe	35		36	21
37,7	32		25		34,5			20
			22,2					

Dann folgte theilweise Evacuation und langsame Neufüllungen mit Luft. Jetzt fand sich wiederum bei positiv 30° und negativ 22°.

16. Febr.		17. Febr.		20. Febr.		21. Febr.	
−	+	−	+	−	+	−	+
p [2])	35		*n*	25	*n*		*n*
38 [3])	35,5		17,5	*p*	20	28	17,5
p	*n*	38	18	32,5	19,5	28	19
35	34,5	39	19	30,7	20		18
	36,5	30,5	19	28	*n*		
	36	30	19—19,5	*p*	20		
	35		19,5	22			
	36						

23. Febr.		24. Febr.		27. Febr.	
−	+	−	+	−	+
33	*n*	23	*n*		*n*
32,5	19,5	24,5	20,5		20
32	19,5		20,25		19,75
30			20—20,5		19,5
30,5			20,5		20
			21		

In der zweiten Beobachtungsreihe vom 16. bis 27. Febr. stimmen die an einem Tage ganz unabhängig voneinander gemachten Bestimmungen zum Theil recht nahe überein, trotzdem sind die Werthe, die sich an verschiedenen Tagen fanden, erheblich voneinander verschieden, wie bei der ersten Beobachtungsreihe [4]) (6.—10. Februar) und zwar für beide Electricitäten. Die Hoffnung, welche die erste Reihe auf constantere negative Werthe erweckt hatte, bestätigte sich also gar nicht. Indessen tritt die Abnahme der Werthe für beide Vorzeichen nicht zugleich ein, sodass also auch das

1) Bei 21°.

2) Wenn zwischen zwei Angaben ein *n* oder ein *p* steht, so bedeutet dies, dass in der Zwischenzeit mit negativer, resp. positiver Electricität gearbeitet worden ist.

3) Bei 21,8° Spannung.

4) Bei dieser ist wohl die noch mangelhafte Erfahrung im Arbeiten als Ursache der Abweichungen bei den Tagesangaben anzusehen.

Verhältniss der entladenen Electricitätsmengen beider Art unter 30, resp. 22° Spannung kein annähernd constantes ist. *Ich will in Zukunft das Verhältniss der bei n° Spannung entladenen positiven Electricitätsmengen zu der unter m° Spannung cet. par. übergegangenen negativen kurz durch (+n/−m) bezeichnen.* Die Werthe sind übrigens für beide Electricitäten auch an einem Tage manchmal merklich inconstant. Es stellte sich besonders manchmal eine Abnahme der Galvanometerausschläge her (16., 17. und 23. Febr. z. B.) bei längerem Hindurchgehen der Electricitäten, was sich bei den späteren Beobachtungen sehr häufig wieder zeigte, und zwar bei beiden Electricitäten, aber durchaus nicht immer. So tritt z. B. bei den Beobachtungen vom 2., 4., 8., 16., 21. Juli, 4. August und 18. December 1888 bei positiver Ladung eine Abnahme ein, keine dagegen für positive Werthe am 29. Juni, 1. und 11. Juli, 1. und 14. December 1888 und für negative am 24. und 27. Februar, *Die positiven Werthe vom 20. bis 27. Februar zeigen wenig Schwankungen mehr*, als ob mit der Zeit ein constanter Zustand erreicht worden wäre. Für negative Electricität liegen leider zu wenige Angaben bei 22° Spannung vor, dafür aber eine grössere Anzahl bei 20° negativer Spannung[1]), nämlich:

23. Febr.	24. Febr.		27. Febr.
− +	−	− +	− +
p	19	20	20
18	18	21	19,5
18	20	*p*	19,5
18	19,75	18,5	*p*
	20	19,5	19,5
	20		19,5

Auch diese Werthe sind, wie man sieht, leidlich constant.

1) Die beiden Spannungen, 30 und 22° waren bei passend gewählter Einstellung des Electrometers die äussersten, mit der Influenzmaschine leicht zu erreichenden. Für positive Ladung lag das Funkenpotential nahe bei 30°. Die Spannung, welche bei der Funkenbildung eintrat, variirte, wie vorauszusehen, etwas. Bisweilen erschienen Funken, sobald die Spannung 30° eben erst überschritten hatte, andere male bedeutend später. Die Entladungsweise war aber bei alledem stets die des Glimmens, wie durch das kleine Fenster sich constatiren liess; auch wenn die Galvanometerausschläge grosse Abweichungen ergaben, blieb der Anblick der leuchtenden Spitze derselbe, ebenso wenn das Funkenpotential nahe bei 30° lag.

Ich gebe hier noch die Verhältnisse $+30/-22$ und $+30/-20$ derart berechnet, dass man *je den kleinsten positiven Werth durch den grössten negativen und den grössten positiven durch den kleinsten negativen einer Beobachtungsreihe dividirt.* Es zeigt dies, wie weit voneinander verschiedene Verhältnisse man erhalten kann, wenn man nicht länger hintereinander beobachtet, sondern gelegentlich erhaltene Werthe in Betracht zieht.

Es fanden sich für $+30/-22$ die folgenden Werthe:

16. Februar:	34,5/38 = 0,91	36/35 = 1,03.
17. Februar:	17,5/39 = 0,45	19,5/30 = 0,65.
20. Februar:	19,5/32,5 = 0,6	20/22 = 0,91.
21. Februar:	17,5/28 = 0,62	19/28 = 0,63.
23. Februar:	19,5/33 = 0,6	19,5/30 = 0,65.
24. Februar:	20,25/24,5 = 0,826	21/23 = 0,95.

Für $+30/-20$:

23. Februur:	19,5/18 = 1,08	
24. Februar:	20/21 = 0,96	21/18 = 1,16.
27. Februar:	19,5/20 = 0,97	19,5/19,5 = 1.

Die $+30/-22$ schwanken stark, während die $+30/-20$ leidlich gute Uebereinstimmung zeigen.

Sind es zurückgebliebene Staubtheilchen, welche die starken Aenderungen bedingen, obwohl die Luft durch grosse Strecken dicht gestopfter Baumwolle hindurchgegangen war? Dann sollte man annehmen, dass bei negativer Electricität die Abnahme eher früher einträte (da sie Staubtheilchen schneller niederschlägt) als bei positiver; auch müsste längeres Ruhigstehen der Luft, wobei die Staubtheilchen zu Boden sinken, ebenfalls den Widerstand der Luft vermehren, wobei allerdings Luftströmungen, die schon infolge Temperaturveränderungen eintreten, stören könnten. Doch würden solche immer nur sehr kleine Partikelchen fortschleppen können, von denen man sich überhaupt nicht zu befreien im Stande ist, da schon die Zerstäubung der Entladungsspitze solche der Luft immer wieder zuführt. Selbst die starken Strömungen übrigens, die während der Entladungen unter unseren Bedingungen eintreten, vermögen feine Schlemmkreide kaum zu bewegen. Vor allem werden keine Partikelchen an die Spitze geführt, sondern vielmehr aus dem Entladungsfelde weggetrieben, wovon ich mich durch specielle Versuche überzeugte. Nur bei Fasern, wie Wattefädchen, fand ich,

dass dieselben an die Spitze getrieben werden und dort auch bei starken Entladungen haften bleiben. Von dem Bestreichen des Inneren des Cylinders mit Glycerin sah ich ganz ab, da solches doch immer ein sehr schlechter Leiter ist und man dann wohl kaum noch von einer abgeleiteten Metallhülle im strengen Sinne sprechen kann, auch könnten noch andere Uebelstände damit verbunden sein. Später anzuführende Versuche zeigten übrigens, dass schon ein oberflächliches Reinigen von Staub wohl ebenso viel leistet, als wie langsamstes Hindurchgehen der Luft durch dichte Filter. In Betracht zu ziehen ist weiter die Ozonisirung der Luft, und die Bildung von Verbindungen von Sauerstoff und Stickstoff insbesondere von Peroxyd (N_2O_4). Die Ozonbildung machte sich durch den Geruch recht bemerkbar, wie man durch Versuche mit nur angelehnten Deckeln des Cylinders leicht wahrnehmen konnte; doch war die Bildung eines störenden Ueberzuges über die Spitze nicht zu fürchten, da Ozon Gold nicht angreift. In der That wurden kleine Druckverminderungen einigemal während des Durchströmens der Electricität bemerkt, aber diese verschwanden beim ruhigen Stehen wieder. Anderemale wurden trotz langen Hindurchströmens der Electricität keine Aenderungen bemerkt, sogar Druckzunahme kam vor. Aber wenn demnach auch chemische Veränderungen in der Luft in grösserem Massstabe nicht vor sich gingen, so kann die grosse Leitfähigkeit, welche frisch eingeströmte Luft (bei anderen Gasen fand sich das nicht) sehr oft zeigte[1]), doch wohl durch chemische Verschiedenheiten sich erklären lassen. Geringe Mengen, die auf den Zustand der Spitze einwirken, sind vielleicht im Stande, nicht unerheblichen Einfluss auszuüben.[2]) Sollte etwa infolge von Ozon- und Peroxydbildung und deren Einwirkung auf Spuren organischen Staubes und das zur Dichtung des Apparates verwendete Fett und dergleichen mehr ein constanter Zustand im Inneren des Cylinders erst allmählich einzutreten vermögen? Um diese Frage zu beantworten, wurde einmal mit einfachen Gasen (Stickstoff und Wasserstoff) gear-

1) Ausnahme z. B. 29. Juni 1888 und 7. December 1888.

2) Man sehe die Betrachtungen am Schlusse der Abhandlung.

beitet, bei denen keine chemische Verbindung der Gemengtheile zu fürchten, allerdings Polymerisation nicht ausgeschlossen ist, und ferner untersucht, ob man mit Luft überhaupt einen länger andauernden constanten Zustand erhalten kann.

Ich will zunächst über die weiteren Versuche mit Luft berichten. Nach längerer Unterbrechung wurden im Sommer 1888 die Arbeiten mit Luft wieder aufgenommen und eine neue sorgfältige Füllung des Cylinders damit ausgeführt, dann vor dem Beginn der Entladungen der Apparat ruhig stehen gelassen. Es fand sich bei positiver Ladung und 30° Spannung:

29. Juni	1. Juli	2. Juli		4. Juli	8. Juli
21	24	24	also 2 Tage	29	27
21	23,5	18	ruhiges	29	28
22	24	18	Stehen	29	25
21	24,5	18,5	vom 2.—4. Juli	29	25,25
21	23,5[1])	19		25—26	26
21	24	19		27	25,5
	24	20		27	25,5
	24	21		27	
	24,5	21			
		21			

Durch Eintreiben mit dem Druckapparate wurde nun die Luft theilweise sorgfältig erneuert und am 11. Juli erhalten:

25,5 25 24,5 24—24,5

15 Minuten langes Hindurchströmen der Electricität ohne Ablesung, dann:

24,5 25 25 24,5.

also nahe dieselben Werthe wie am 8. Juli und zwar trat trotz langen Durchleitens der Electricität keine Abnahme ein. Es wurde weiter Luft eingetrieben und nun erhalten:

16. Juli	desgl. 21. Juli		4. August
30	über 34		26
30	29,5	nunmehr ruhig stehen gelassen ohne weitere Lufterneuerung	27
30	10 Minuten		27
27	passiren der		24
28	Electricität		25
29	29		25
29	29,5		24
			25
			24
			24
			25

1) Starke Nullpunktsbewegung.

Diese Beobachtungsreihe zeigte recht deutlich, wie wenig vorherzusehen die Schwankungen sind. Auf relativ kleine Galvanometerausschläge am 29. Juni mit ganz frischer Luft folgen etwas grössere am 1. Juli und wieder gleiche am 2. Juli, dann erheblich grössere ohne besonders angebbaren Grund am 4. Juli. Selbst das Neueinführen von Luft erhöht nicht sofort die Werthe wieder. Die nunmehr unterbrochenen Beobachtungen wurden erst im December wieder definitiv aufgenommen, nachdem der Cylinder inzwischen geöffnet worden. Die Spitze erwies *sich als gar nicht corrodirt, die Vergoldung war intact.* Die Decemberbeobachtungen zeigen anfangs ebenfalls (besonders zwischen 14. und 18. Dec.) unregelmässige Schwankungen, auch geben die ersten Beobachtungen nicht besonders hohe Werthe. *Dann treten länger anhaltende constante Ausschläge ein (vom 5.—14. Januar 1889)* worauf die Beobachtungen abgebrochen wurden.

Positiv 30° Spannung.

7. Dec.	11. Dec.		13. Dec.	14. Dec.		18. Dec.
26	25,5	25	26?	26	26,5	34
26	25	24,5	28	27	27,5	34
	24	25	29	27	26,5	34
	25	25	29	27	27	34
	24,5	25	29	27		32,5
	25		28	26,5		32
	25,5			27		31
	25			27		31

und am 19. December ähnlich hohe Werthe wie am 18. Dec. Dann Pause in den Beobachtungen bis zum 5. Januar 1889, wobei aber keinerlei Erneuerung der Luft stattgefunden. Da sich nunmehr gute Uebereinstimmung bei den Werthen für positiv 30° zeigte, so wurden vom 8. Januar an auch die negativen Werthe für 22° Ablesungen am Electrometer bestimmt, wobei sich eine fast ebenso gute Uebereinstimmung fand, wie bei den positiven Ladungen. (S. Tab. folg. Seite.)

Es ist also in der That hier ein Zustand der Luft erreicht worden, bei dem die die Leitfähigkeit bedingenden Umstände ein gewisses constantes Stadium erreicht haben; doch dürfte es schwer sein, dasselbe näher zu charakterisiren.

5. Jan.	7. Jan.	8. Jan.		10. Jan.		12. Jan.		14. Jan.	
+	+	−	+	−	+	−	+	−	+
28,5	28	*p*	30	*p*	28	30	*n*	*p*	28
29	28	30	29	28,5	28	30	29	29	28
29	28	29	29	28,5	28	29	28	29	28
29	28,5	28	28,5	28,5	28	29	28	28,5	28
28	29,5	28	28,5	28,5	28	29	28,5	28,5	
27	29,5	28	*n*		*n*	28,5	28	28,5	
27		28	28		28	28,5	28		
27		28	28		28	28,5			
28			28		28,5	28			
28			28			27,5			
			28			28			
						28			
Mittel	Mittel	Mittel		Mittel		Mittel		Mittel	
28,05	28,6	28,43	28,5	28,5	28,14	28,66	28,17	28,7	28

Noch einmal wurde schliesslich mit Luft beobachtet im Juli 1889 (also nach den gleich zu besprechenden Beobachtungen über Stickstoff und Wasserstoff). Dabei war zwischen die Kaliröhre und die Watteröhre *B* eine kurze, mit Glycerin durchtränkte Watte enthaltende Röhre eingeschaltet. Ausser bei 30° positiver und 22° negativer Spannung beobachtete man auch bei 16, 10 und 8°. Ferner wurde untersucht, bei welcher Spannung der Strom ganz verschwindet. Die folgenden Angaben zeigen etwas erhöhte Stromstärken gegenüber den Angaben im Januar, auch bei der Spannung von 16°, bei welcher einige Ablesungen bereits im Januar gemacht worden waren, die hier auch angegeben werden sollen. Spannung 30° positiv und 22° negativ.

1. August 1889:	−	*p*	30	31	32	31	31	
	+	33	32	33	33			
2. August 1889:	−	*p*	31	31				
	+	33	32	33	32	32,5	32,5	

16° Spannung bei beiden Electricitäten.

2. Juli		24. Juli		30. Juli		31. Juli		1. Aug.		2. Aug.		10. Jan.		12. Jan.		14. Jan. 1889	
−	+	−	+	−	+	−		−	+	−	+	−	+	−	+	−	+
p	10		9,5	*p*	8	*p*	7	20	*n*	*p*	7		6,5		6		6
)	*n*		9,5	16	8	16	7,25	*p*	9	16	7		6		6,5		6
)	10			15	7,5	15,5	8	17	8,5	16	7		6		6		
)	8			15	7,5	16	7,5	16,5	9	16	7		6				
)	7			15	*n*	15,5	8	17	9	16,5	7,5		*n*				
7,5	*n*			15	7	15,5	7,5	17	8,5				6				
)	9			15	7	16	7,5										
7,5	9				7												
7,5	9				7												

10° Spannung für beide Electricitäten.

24. Juli		30. Juli		31. Juli		1. August	
−	+	−	+	−	+	−	+
p	*n*	*p*	*n*	*p*	3	10,5	
9	4	7	3	8		11	
p	4	7	3	8		*p*	
9	*n*	7	3	8		8	
	4		3			8	

Die nicht sehr zahlreichen Angaben für 30° positiv und 22° negativ zeigen gute Uebereinstimmungen. Bei den in grösserer Anzahl vorhandenen Ablesungen bei 16° sind relativ zu der Grösse der Ausschläge nicht unerhebliche Schwankungen vorhanden. Einmal Verkleinerung der entladenen Electricitätsmengen bei längerem Hindurchgehen und dann unter diesen kleinsten Werthen noch merkliche Schwankungen, besonders bei den positiven Ladungen. Auch bei 10° sind noch Schwankungen da, die hier besonders bei der negativen Electricität zum Vorschein kommen. *Man erhält also auch bei kleineren Spannungen noch keine constanten Angaben.* Ich gebe hier noch die Relationen $+m/-n$ in derselben Weise wie früher, nämlich den kleinsten positiven durch den grössten negativen, und den grössten positiven durch den kleinsten negativen Werth dividirt.

$+30/-22.$

1. August	32/32 = 1,	33/30 = 1,1.
2. „	32/31 = 1,03,	33/31 = 1,06.

$+16/-16.$

22. Juli	30. Juli	31. Juli	1. August
7/20 = 0,35	7/16 = 0,44	7/16 = 0,44	8,5/20 = 0,425
10/17,5 = 0,57	8/15 = 0,53	8/15,5 = 0,516	9,16,5 = 0,545

$+10/-10.$

24. Juli	30. Juli	31. Juli
4/9 = 0,444	3/7 = 0,43	3/8 = 0,375

Nimmt man bei $+16/-16$ nur Endwerthe, so ergibt sich:

22. Juli	30. Juli	31. Juli	1. August	2. August
9/17,5 = 0,51	7/15 = 0,466	7,5/15,75 [1] = 0,48	8,8/16,9 [2] = 0,52	7/16 = 0,044

Das Verschwinden jeglichen Anzeichens eines Galvanometerausschlages, auch wenn abwechselnd mit Hülfe des

1) Mittel aus den negativen Werthen.

2) Beide Mittelwerthe.

Seidenfadens der Draht *b* (Fig. 1) eingetaucht und herausgeholt wurde, geschah am 22. Juli bei folgenden Spannungen:

bei positiver Ladung	bei negativer Ladung
3,7 [1])	2,5 — 2,8

bei 3 schon 1 Scalentheil Ausschlag, bei 3,7 schon ca. 2.[1])

Das negative Verschwindungspotential ist also bei Luft merklich kleiner als das positive (ganz ebenso wie bei Stickstoff und Wasserstoff, siehe weiter unten), während Hr. Jaumann bei seinen Untersuchungen über die Glimmentladungen in Luft das entgegengesetzte Resultat erhalten.

Zum Schluss liess ich noch in den mit verdünnter gereinigter Luft gefüllten (55 cm Druck-) Cylinder durch ein Watterohr die gewöhnliche ungetrocknete Luft verhältnissmässig sehr schnell, nämlich in etwa 15 Minuten eintreten, und beobachtete am 25. August 1889 die Stromstärke bei positiver Spannung von 16°, da höhere wegen der feuchten Witterung nicht zu erreichen war. Trotz relativ sehr mangelhafter Staubentfernung wurden die Galvanometerausschläge 8, 8, 8, 7 erhalten, Werthe, die den oben erhaltenen nahe liegen. Die scrupulöse Befreiung der Luft von Staub ist also gar nicht von besonderer Bedeutung für die Leitfähigkeit, wie man vielleicht von vornherein geneigt gewesen wäre, anzunehmen. Es werden wohl in der Zeit, da die Einstellung des Electrometers erfolgt, die Staubtheilchen bereits so weit durch die ausströmende Electricität niedergeschlagen, als man durch langsames Durchtreten des Gases durch Filter erreichen kann.

Weiter unten zn beschreibende Versuche werden zeigen, dass ein Einfluss von Potentialschwankungen im Sinne von Hrn. Jaumann bei unseren Beobachtungen nicht zu constatiren war.

Der Stickstoff, mit dem zahlreiche Beobachtungen angestellt worden, zeigte im Ganzen ähnliche cet. par. entladene Electricitätsmengen, wie die Luft, nur dass bei ziemlich gleicher Durchlässigkeit für positive Ladungen, die negative Electricität verhältnissmässig nicht unerheblich begünstigt erschien.

Folgende Tabellen geben die Beobachtungsresultate wieder.

1) Die Zehntel des Scalentheiles sind natürlich nur abgeschätzt.

Bei 30° positiver Spannung.

26. Febr.	28. Febr.	1. März	2. März	4. März	5. März
30	30	*n*	30	*n*	*n*
30	30,5	27	30	29	29
29	30	29	29	29	29
28	30	29	30	28	30
28	30	29	29	28	29
28	30,5	27	29	28	15 Min. passiren
	30		*n*		29
	30		27,5		29
	n		27,5		29
	29		27		
	27				
	28				
	28				

7. März	9. März		16. März	5. Mai	6. Mai
30	32	30,5	35	32	34
29	32	30,5	34	33	34
30	30	30	35	32	34
29	30	30	34	32	34
28	30	29	35	33	34
28	30—30,5	29	34	32	34
28	30	29	34	33	
28	31	29,5	34 nach	32	
28	30—30,5	29	25 Minuten	32	
29	30,5	29	Durch-	32	
28			gehen	32	
28				*n*	
				32	

Während die Zahlen beobachtet wurden, ½ Stde. ununterbroch. Durchgehen d. Electr.

Bei 22° neg. Spannung.

26. Feb. *p* 38 38 39 40 40.

Bei 21° neg. Spannung.

28. Februar *p* 49 49

1. März 44 nach läng. Passiren.

Bei 19° negativer Spannung.

28. Febr.	1. März	2. März	4. März	11. März	5. Mai
p	43	*p*	41	44	*p*
40	44	40	39	44	33
40	44	39	38	44	33
39	43	38—39	41	45	
39	43	38	41	45	
38	42	38	40	44	
39	40	33	15 Min. passiren	44	
38	41	32	40	43	
38	34	35	39	43,5	
p	32	35	39	42	
39	32	36	37	42	
	30	35	36	41,5	
	34	*p*	39	41	
		32	37		
		34	*p*		
		34	32		
			32		
			32,5		
			33		

Bei 16° Spannung für beide Electricitäten.

7. März	9. März	11. März	12. März	13. März		14. März		1. Mai	5. Mai	6. Mai	
+	+	−	+	−	+	−	+	+	−	−	+
7	8	27	8,5	35	*n*	33	*n*	8,5	*p*	*p*	7
7	7,5	25	8,5	31	9	32	9	9	25	30	7
7	7,5	25,5		31	9	31	9	9	25	30	7
7	8	25,5		31	9	nach 15 Min.		9			7
7	8	26,5			9	passiren		8			
		26,5				27		8,5			
		26,5				27		8,5			
						27		8			
								8,5			
								8,5			
								8,5			
								8,5			

Bei 12° Spannung für beide Electricitäten.

7. März	9. März	11. März		12. März		13. März		14. März	
+	+	−	+	−	+	−	+	−	+
3—4	3,5	15	*n*	20	*n*	22	*n*	24	*n*
3	3,5	14	5	20	5	22	5	23	4,5
	3,5	14	5	19	5	19	5	23	5
	4	14,5		19		19	5	nach längerem Durchgehen	
	4	15		19		18			
		15		18		16			
				18		16,5		19	
				18				19	

Bei 10° Spannung für beide Electricitäten.

8. März	11. März	12. März	13. März	14. März	1. Mai	
−	−	−	−	−	−	+
7	10	14	14	13	*p*	2,5
7	10	13	14	13	14	*n*
	10	12	14		14	4
	10	13	11			3
	10	13	11			4
		13	13			
		14	14			

Bei 8° Spannung für beide Electricitäten.

11. März		12. März	13. März		14. März		6. Mai
−	+	−	−	+	−	+	+
6	*n*	9	8,5	*n*	8,5	*n*	ca. 1
6	2	9	9	2,5	9	2	
	2	10		2,5		2	
		9					

In dem Folgenden sind noch die grössten und kleinsten beobachteten $+m/-n$ angegeben:

$$+30/-22.$$

26. Febr. $30/38 = 0{,}79$, $28/40 = 0{,}7$.

$$+30/-21.$$

28. Februar u. 1. März $30/49 = 0{,}61$, $27/44 = 0{,}614$, $29/44 = 0{,}66$.

$+30/-19$.

28. Februar	1. März	2. März	4. März
30,1/40 = 0,750	29/30 = 0,966	30/32 = 0,938	29/32 = 0,906
30,5/38 = 0,803	27/44 = 0,614	29/40 = 0,725	28/41 = 0,683

5. März	7. März	5. Mai
30/32 = 0,9375	30/39 = 0,77	33/33 = 1
29/41 = 0,707	28/36 = 0,777	32/33 = 0,97.

$+16/-16$.

Neg. Werthe v. 11. März 7/27 = 0,26	Neg. Werthe v. 11. März 7,5/27 = 0,277
Pos. „ „ 7. „ 7/25,5 = 0,274	Pos. „ „ 9. „ 8/25,5 = 0,3137

Positive Werthe vom 12. März 8,5/27 = 0,315
Negative „ „ 11. „ 8,5/25,5 = 0,333

13. März	14. März	6. Mai
9/35 = 0,257	9/33 = 0,2727	7/30 = 0,233
9/31 = 0,290	9/27 = 0,333	

Positive Werthe vom 1. u. 6. Mai 9/25 = 0,36
Negative „ „ 5. „ 7/25 = 0,28

$+12/-12$.

11. März	12. März	13. März	14. März
5/14 = 0,357	5/18 = 0,28	5/16 = 0,312	5/19 = 0,263
5/15 = 0,333	5/20 = 0,25	5/22 = 0,227	4,5/24 = 0,19

$+10/-10$.

1. Mai
2,5/14 = 0,18
4/14 = 0,285
3/14 = 0,214

$+8/-8$.

11. März	14. März
2/6 = 0,333	2/8,5 = 0,235
	2/9 = 0,222

13. März
2,5/8,5 = 0,294
2,5/9 = 0,277

Die Uebereinstimmung der Werthe für positive Electricität bei 30° ist, wie man sieht, keine üble. Die Endwerthe am 7. März sind nach längerem Durchgang der Electricität (wobei die Galvanometerausschläge abnehmen) dieselben, wie am 26. Februar. Dann aber trat eine Erhöhung der Leitfähigkeit ein. Am 9. aber beginnt die Beobachtung mit 32 (Galvanometerangabe) und endet noch mit 29; aber es gelang später nicht mehr, die entladenen Quantitäten auf solch niedere Beträge herabzudrücken; auch nicht durch sehr langes Hindurchgehen des Stromes.

Nach längerem Stillstehen vom 16. März bis 1. Mai 1889 waren die erhöhten Werthe ungefähr in demselben Betrage noch vorhanden; die negativen Werthe bei 22° sind von Anfang an weniger constant (z. B. am 26. und 28. Februar).

Bei den starken Strömen unter solcher Spannung war das Beobachten nicht immer möglich, wohl aber in zahlreichen Fällen bei 19°. Hier zeigt sich vornehmlich eine starke Abnahme in jeder einzelnen Reihe, doch sind die Endwerthe auch nicht constant, z. B. 28 am 28. Februar und am 7. März gegen 34 und 32 am 1. und 5. März. Dann tritt eine erhebliche Vergrösserung am 11. März ein, doch am 5. Mai wieder kleinere Werthe (33). Bei 16° Spannung bei positiver Electricität ist auch die Zunahme zu bemerken. Negative Beobachtungen liegen nur vom 11. März vor (also nach Erhöhung der Leitfähigkeit), sie zeigen erhebliche Schwankungen (25 bis 31) in den Endwerthen, und ähnliches Verhalten findet man bei den übrigen Beobachtungen bei 12 und 10°.[1]) Was die Verhältnisswerthe $+n/-m$ anbetrifft, so weisen sie, wie man sieht, erhebliche Verschiedenheiten auf. Ich gebe daher noch einige Verhältnisse, welche man bei Verwendung von nur Endwerthen, resp. Mittelwerthen aus solchen erhält.

$+30/-22.$

26. Februar	28. Februar	1. März
$28/40 = 0{,}7$	$+30/-21 = 28/49 = 0{,}57$	$28{,}2/44 = 0{,}641$

$+30/-19.$

28. Februar	1. März	2. März
$28/39 = 0{,}72$	$28{,}2/32{,}4 = 0{,}87$	$27{,}5/33{,}3 = 0{,}82$

4. März	5. März	7. März
$28{,}5/32{,}4 = 0{,}88$	$29/32{,}3 = 0{,}9$	$28/37{,}5 = 0{,}75$

$$\frac{\text{Pos. } 30^0 \text{ Werth vom 16. März}}{\text{Neg. } 19^0 \quad \text{„} \quad \text{„ 11. „}} = 34/41{,}5 = 0{,}82$$

$+16/-16.$

$\frac{\text{Werth vom 9. März}}{\text{„ „ 11. „}}$	$= 8/26{,}7 = 0{,}3$	13. März $9/31 = 0{,}29$	14. März $9/27 = 0{,}30$
$\frac{\text{Werth vom 1. Mai}}{\text{„ „ 5. „}}$	$= 8{,}5/25 = 0{,}34$	6. Mai $7/30 = 0{,}233$	

Während die Verhältnisse 30/19 ziemlich variiren, ist die Uebereinstimmung bei 16/16 für die drei ersten Werthe relativ gut; aber wie man sieht, sind auch aus den Verhältnissen der Endwerthe die Schwankungen nicht entfernt. *Die Gegenwart des Sauerstoffes in der Luft verschuldet also sicher nicht allein die Inconstanz der Leitfähigkeit*, aber sie scheint den Wider-

1) Auf die Werthe bei 8° lege ich kein Gewicht wegen der Kleinheit der Ausschläge.

stand gegen negative Entladungen nicht unerheblich zu erhöhen.

Bei den verhältnissmässig so gut stimmenden Beobachtungen im Januar 1889 war bei Luft $+30/-22$ fast genau $= 1$. Es kommen bei den starken Schwankungen, die beobachtet wurden, allerdings auch bei Luft sehr verschiedene Verhältnisse zum Vorschein, besonders wenn bei einer Versuchsreihe gerade hohe positive mit tiefen negativen Werthen zusammentreffen. Aber auch bei relativ schwachen positiven Strömen sind diese zumeist negativen Strömen bei 20° Spannung nahe gleich; bei Stickstoff ist jedoch der Werth 1 für $+30/-19$ eine Ausnahme; $+30/-19$ schwankt, wie man sieht, zwischen 0,614 und 1. Die gleiche Begünstigung der negativen Electricität zeigt sich auch bei den Verhältnissen bei anderen Spannungen, wie eine Vergleichung der Angaben p. 604 u. 600 sofort zeigt. Oefter wurde auch beobachtet, wann das Verschwinden jedes Anzeichens eines Galvanometerausschlages eintrat, um hierbei näher zu prüfen, ob die negative Spannung, bei welcher die Entladung eben aufhört, resp. eintritt, stets kleiner ist, als die entsprechende positive. Es fand sich Folgendes, indem man sowohl mit zunehmender, als mit abnehmender Spannung arbeitete:

8. März 1889.

Neg. Spann.	Galv.-Ausschl.	Pos. Spann.	Galv.-Ausschl.
5	1	7	eine Spur
4,5	0	5,5	0
5	1	6	0
4,5	0	7	eine Spur
5	1		
4,8 beginnt Ausschlag			

9. März 1889.

Neg. Spann.	Galv.-Ausschl.	Pos. Spann.	Galv.-Ausschl.
—	0	6	0
4		6,5	ca. 0,5
über 4 beginnt der Ausschlag		6	0
		6,25	0
		6,5	eine Spur

11. März 1889.

Spur		Spur	
5	0,5	6	0,5
4,5	0	5	0
4,75	eben eine Spur	5,5	eine Spur
p			
5	2,5		
3,3	0		
4	1		

12. März 1889.

5	4	*p*	0
3	0,5	2,9	eine Spur
2	0	3	
3	1		
4	3		
5	5		
2,5	0		
3	3		
2	0		

13. März 1889.

Neg. Spann.	Galv.-Ausschl.	Pos. Spann.	Galv.-Ausschl.
5	4	*p*	1
3	1	6	Spur
2,5	0	4,51	0
2,75	etwas Ausschlag	4—4,25	

14. März 1889.

Neg. Spann.	Galv.-Ausschl.	Pos. Spann.	Galv.-Ausschl.
3	1	8	2
2,5	eine Spur	3,75	0
2,25	0	4	eine Spur

1. Mai 1889.

Einschaltung der grossen Batterie			
	5	0	
	n	eine Spur	
	5 eine Sp.	3	
	10	0	
	5		

6. Mai 1889.

5	1	8	ca. 1
5	1	5,5	0
5	0,75	*n*	0
5,5	1	etw. üb. 5	0,5
4,5	kaum eine Sp.	7	0,5
4	0	7	0
5	0,5	5	
5	0,5		

Die Spannungen, bei denen nichts mehr von einer Entladung zu bemerken, sind nicht ganz constant, was bei den sonst beobachteten Schwankungen nicht auffallen kann[1]); *doch bleibt stets der negative Werth unter dem entsprechenden positiven, ohne Ausnahme.* Dies steht in directem Gegensatze zu den Ergebnissen des Hrn. Jaumann, doch könnte die Differenz vielleicht in der Verschiedenheit der Versuchsanordnungen, nämlich Spitze, Platte, Draht conaxialer Cylinder, begründet sein.

Da der positive Strom bei kleinerer Spannung verschwindet als der negative, kann das Verhältniss $+X/-X$ durchweg kein constantes sein, da es bei X gleich positiver Verschwindungstension, Null werden muss. Immerhin halten sich die Verhältnisse bis zu den Electrometerablesungen von 10^0 ziemlich innerhalb derselben Grenzen.

Bei Gelegenheit der Beobachtungen am Stickstoff wurde

1) Bei den kleinen Ausschlägen, für die das Instrument obendrein sehr empfindlich ist, könnte man die Variationen kleinen Veränderungen in der Einstellung zuzuschreiben geneigt sein. Ich bemerke daher, dass das Electrometer seine Ruhelage stets genau einhielt. Dass nicht etwa grössere Uebergangswiderstände, wie sie durch mangelhaften Contact bedingt sein können, zwischen dem Stabe N und der Wasserleitung die Ableitung der Electricitäten gestört haben, ergab sich daraus, dass relativ sehr kleine electromotorische Kräfte (Zink- und Kupferplatte in Leitungswasser) hinreichten, bei Verbindung mit N einen sehr starken Galvanometerausschlag zu veranlassen.

auch mehrfach untersucht, ob Wirkungen, wie sie Hr. Jaumann als Folge von Potentialschwankungen beschrieben hat, bei den vorliegenden Messungen in Betracht kommen konnten. Daher wurde eine grosse Batterie von neun Flaschen von je ca. 0,22 qm äusserer Belegung noch mit dem geladenen Leitersystem verbunden unter Ableitung der äusseren Belegung. Ferner wurde an der zur Regulirung der Stromstärke dienenden Vorrichtung dieselbe Spannung, bald mit aufgeschraubter Kugel, bald mit Spitze oder gar angeklebter Nähnadel, oder endlich nach Ersatz der Platte durch eine Nadel eingestellt. Man weiss, dass die Zufuhr der Electricität zu den Electroden der Influenzmaschine nicht ganz continuirlich erfolgt [1]), dass Potentialschwankungen nicht ganz ausgeschlossen werden können, wenn sich dieselben auch am Orte der Glimmentladung selbst nicht mehr bemerkbar machen. Die oben angegebenen Vorkehrungen sind nun sehr geeignet, die Oscillationen der Spannung an der Influenzmaschine zu modificiren, und damit müssten sich auch die entladenen Electricitätsmengen ändern, falls Potentialschwankungen bei unseren Versuchsanordnungen noch von Einfluss sind. Indess ist eine Wirkung dieser Art nicht zu constatiren gewesen, die Schwankungen in den Galvanometerausschlägen werden durch die getroffenen Vorkehrungen nicht merklich verändert. Die grosse Batterie z. B. sollte, da sie die Oscillationen dämpft, die Entladungen erschweren, also cet. par. kleinere Ausschläge bewirken. Davon ist aber nichts zu bemerken, wie folgende Versuche zeigen.

1. Mai 1889.

Spannung positiv 16.

Mit Batterie:	8,5	9	9	9	8,5	8,5
Ohne „	8	8,5	8,5	8	8,5	8,5.

Bei 30° positiver Spannung wurde mit und ohne grosse Batterie am 2. und 3. Mai 1889 ca. 36 als Galvanometerausschlag gefunden. Die vermehrte Stromstärke, gegenüber den früher gemachten Beobachtungen, siehe p. 604, ist also durch Einschaltung der grossen Batterie nicht aufzuheben, und ebenso unwirksam war die Veränderung der Pole an

1) G. Wiedemann, Lehre von der Electr. 2. p. 233.

der Regulirungsvorrichtung. Ich glaube daher bestimmt behaupten zu können, dass die Veränderungen in der Stromstärke in keiner Weise durch Potentialschwankungen erklärt werden können, wozu man allerdings in Anbetracht der Jaumann'schen Resultate sich leicht veranlasst sehen konnte.

Bei Wasserstoff ist der Vergleich mit den bei Luft und Stickstoff erhaltenen Resultaten dadurch erschwert, dass die Leitfähigkeit desselben eine eminent grössere ist sowohl für positive Electricität als wie ganz besonders für negative. Nur wenige Grade gelang es bei letzterer den Zeiger des Electrometers in die Höhe zu treiben, und doch ging bereits die ganze Electricitätsmenge hindurch, welche die gutgehende Maschine zu liefern vermochte. Die Galvanometerausschläge sind ausserdem bei der negativen Electricität sehr schwankend, sowohl bei längerem Hindurchgehen der Electricität, wie bei verschiedenen von einander unabhängigen Beobachtungsreihen. Dies zeigen im wesentlichen schon vorläufige, bereits im März 1883 angestellte Versuche.

Positive Spannung 16°.

8. März	9. März	12. März	15. März
+	+		
32	*n*	30	*n*
27,5	31	31,5	32
27,5—28	31	33,5	32
n	30	32,5	
30,5	30	*n*	
29,5	30	31,5	
	n	32	
	31		
	29,5 *)		

*) Nach längerem Durchgehen.

Negative Spannung 5°.

(ca. bedeutet, dass 5 nicht ganz erreicht wurde).

8. März	9. März	12. März	15. März
ca 32	ca. 40-42	*p*	38
p	42,5	ca. 44,5	40,5
ca. 40	45,5	43	*p*
41	*p*	40,5	42,5
40	40,5	41,5	38,25
40	45	*p*	39,5
40,5	38	41	40,75
	32*)	41	40
	32,5**)		

*) nach längerem Hindurchgehen der Electricität.

**) nach etwas Ruhe.

Am 15. März findet sich dabei die Bemerkung, dass die Werthe für negative Ladung erst nach längerem Hindurchgehen des Stromes eintreten. Beim Beginn der Arbeit waren dieselben bedeutend kleiner.[1])

1) Uebrigens ist bei diesen Beobachtungen zu bemerken, dass dieselben bei etwas anderer Einstellung des Electrometers gemacht sind, als die jetzt zu beschreibenden.

Später, nach den Beobachtungen am Stickstoff, wurde noch zweimal der Wasserstoff untersucht, zunächst vom 7.—14. Juni 1889 mit folgenden Ergebnissen für positive Ladungen.

13° positive Spannung.

7. Juni	8. Juni	14. Juni
n	*n*	36
37	35	35
37	34,5	35
		35
		35

12° positive Spannung.

7. Juni	8. Juni	11. Juni	14. Juni
n	*n*	*n*	*n*
32	31	32	30
32,5		32	32
			32
			32

10° positive Spannung.

7. Juni		8. Juni	11. Juni	14. Juni
n	*n*	*n*	*n*	*n*
25,5	24	25	22	24
26	23	25	24	23
26	23	25	24	24
25	23	24		
24	23	24		
24	23			

8° positive Spannung.

8. Juni	11. Juni	14. Juni
n	*n*	*n*
18	17	20
18	17,5	19
18	17,5	18
18	18	19
18		

Bei der negativen Electricität fand sich:

7. Juni		8. Juni		11. Juni		14. Juni	
ca. 2,5	34	1° Spann.	Ausschl.	etwas über 0,5	33	fast 1	32
2	35		32	nach 10 Min.		1	36
1	19	„	32	Passiren	34		36
		1	31	0,8		11 Min. langes Passiren	
						1	30
						1	32
						1	32

Bei den negativen Werthen ist hier wie später zu beachten, dass relativ kleine Schwankungen des Electrometerzeigers schon relativ grossen des Galvanometers entsprechen, daher leicht Beobachtungsfehler von sehr kleinem Betrage in den Spannungen schon von grossem Einfluss auf die Angaben der Stromstärke sind. Immerhin sind die Differenzen, die zwischen dem 7. und 8. Juni, resp. 11. Juni sich zeigen, nicht allein darauf zurückzuführen. Ueber das vollständige Verschwinden des Stromes geben folgende Angaben einigen Aufschluss; wiederum geschieht dies bei positiver Ladung stets kei grösserem Potential als bei negativer.

7. Juni 1889.

	Ausschlag	Pos.	Ausschlag
	ca. 5	8	5	11
	0	0[1])	ca. 0,5	ca. 0,5
			ca. 0,25	0

8. Juni 1889.

	Ausschl.	Pos.	Ausschl.	Pos.	Ausschl.
0	0	3	5	ca. 1,5	3
		1	0	ca. 1,25	2
		2	4	1	0
		1	0		

14. Juni.

	Ausschl.	Pos.	Ausschl.
0	0	0,5	0

Die negative Verschwindungsspannung ist so constant, dass Aenderungen in der Einstellung des Electrometers augenscheinlich nicht eingetreten sind, wie ich schon früher bemerkt habe.

Nimmt man das Verhältniss für beide Electricitäten bei 2^0, also $+2^0/-2^0$, und den negativen Werth von 35, also eine relativ kleine Angabe, so bekommt man für $+2/-2 = 4/35 = 0{,}115$, eine Zahl, die bei Stickstoff und Luft nie vorgekommen. Sie zeigt, da sie eine Art Maximalwerth ist, wie sehr die negativen Entladungen im Wasserstoff begünstigt sind.

Eine weitere Versuchsreihe vom 27. Juni bis 4. Juli 1889 ist leider dadurch etwas getrübt worden, dass eine Kautschukverbindung undicht wurde, obwohl diese Apparate vor dem Einfüllen durch Evacuiren geprüft worden waren. Allerdings machte sich die Wirkung erst am Tage, nachdem die Füllung vollendet, bemerklich. Immerhin dürfte etwas Luft mit eingetreten sein und die Verkleinerung der entladenen Mengen bedingt haben. Eigenthümlich war bei diesem Versuch die starke Abnahme der Galvanometerablesungen bei längerem Durchströmen der negativen Electricität, die nach Entladung wieder verschwand, ohne dass an den Apparaten eine Veränderung zu bemerken gewesen. Im übrigen bestätigte auch diese Versuchsreihe die früheren Resultate.

27. Juni	Neg. Spann.	*p*	fast 2	2	2	10 Min.	2,9	2,9	2,9
	Galv.-Ausschl.		38	39	38	Durchgehen	33	34	34

1) Es ist zu beachten, dass der Ruhepunkt des Electrometers bei einer Marke etwas unter Null lag.

28. Juni

Neg. Spann.	2	2	10 Min.	2,8	*p* 2	*p*	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	n. läng.	3,4
Galv.-Ausschl.	27	27	Durchg.	23	17		35	35	35	35	35	Durchg.	34

30. Juni

Neg. Spann.	2	
Galv.-Ausschl.	ca. 32	

1. Juli

Neg. Spann.	1,3 *p*	1,5 *p*	1,5 *p*	1,7
Galv.-Ausschl.	32	30	25	27

Bei 0,3° negativer Spannung ist Alles verschwunden, bei positiver Ladung dagegen schon bei 1° Spannung.

2. Juli

Neg. Spann.	1	1	1	1,25	1,5	1,4	1,5	10 Min.	1,8	1,8	1,7
Galv.-Ausschl.	34	35	34	38	34	35,5	36,5	Durchg.	39	40	40

2. Juli Fortsetz.

p 1,9	ca. 1,9	2	2	*p*	2,3	2	2
36	37,5	30	30		30	22	22

4. Juli

Neg. Spann.	2	2	20 Min.	2,3	2	2	bei anhalt.	2	2	2
Galv.-Ausschl.	33	33	Durchg.	32	18	18	Dreh. entlad.	34	37	37

4. Juli Fortsetz.

20 Min.	2	2	2	bei anhalt.	2	2	2	2 *p*	2	2	2	2
Durchg.	19	19	18	Dreh. entlad.	31	33	32	34	36	38	38,5	40

Bei positiver Ladung fanden sich die Stromstärken:

27. Juni		28. Juni		1. Juli		2. Juli		4. Juli		
10° Span.	8°	10°	7°	10°	8°	12°	10°	10°	8°	12°
23	16	22	12	24	17,5	*n*	*n*	*n*	13	27
24	15		12	*n*	*n*	26	18,5	19	13	
22,5	15			24	17	26		19	13,5	
22	14	30. Juni		*n*	17	26		*n*	14	
22	14	10°	ca. 24°	24		*n*		19	14	
22						26		20 Min. Durchg. 19		

Es ist bekannt, dass bei abnehmender Dichte, also Zunahme von molecularer Weglänge die Leitfähigkeit bis zu einem Maximum zunimmt. Man kann daher durch Verdünnung der Luft erreichen, dass dieselbe für positive Electricität ebenso gut leitend wird, wie der Wasserstoff für Entladungen desselben Vorzeichens bei Normaldruck. Es wurde daher die Luft, welche zu den Versuchen im Juli und August 1889 gedient hatte, durch die Wasserpumpe allmählich so weit evacuirt, bis dass sich bei 8° Spannung Ausschläge von ca. 18 Scalentheilen am Galvanometer ergaben, die sich dauernd hielten. Es wurden nunmehr die entsprechenden negativen Werthe ermittelt; der Druck, bei dem dies stattfand, betrug 55 cm, und wurden folgende Werthe erhalten:

3. August.

Pos. Spann. 8°	Neg. Spann.	Galv.-Ausschl.
19	1,8	24,5
18,5	2	32
18	2	36
n	2	36,5
18	1	13
17,5	nachdem entladen	
17,5	1	13
17,5	1	13
17,5	0	0
Pos. Sp. 2°		
4		
5		
5		
Pos. Sp. 1°	1 Scalenth.	Ausschl.
0,5	keine Spur	

4. August.

Pos. Spann.	Galv.-Ausschl.	Neg. Spann.	Galv.-Ausschl.
6°	16	*p*	
6°	14	2	31
6°	14,5	1,6	33
8°	18	1,6	33
6°	13,5	1	21
		1	20—23 [1]
		1	20—23
		1	20—23
		1	20—21
		2	35
		2	31
		1,7	31
		2,5	35
		2	33
		1	17—19
		1	17—19

5. August.

Positive Spannung	Galv.-Ausschlag	Negative Spannung	Galv.-Ausschlag	Negative Spannung	Galv.-Ausschlag
8	17	1	27		*p*
8	17,5	1,3	22	1,7	18
8	17,5	1,6	25	1	9
6	12	1,6	24	2	22
2	5	1,8	25	2	22,5
2	5	1,8	26	nach 15 Min.	Passiren
				2	21,5

Die abgeleitete Hülle gab hierbei mit dem Galvanometer verbunden einen Ausschlag von ca. 1,5 Scalentheilen, also mehr als sonst sich gefunden, was wohl der zunehmenden Verbreitung der Lichtphänomene mit wechselnder Verdünnung zuzuschreiben ist. Bei positiver Ladung fand sich indessen der Cylinder stromlos.

Wie man sieht, nähert sich die Luft bei Verdünnung dem Verhalten des Wasserstoffes auch in Bezug auf die negative Electricität, wenn man auch nicht sagen kann, dass es identisch wird. Uebrigens tritt dieser Zustand nicht bei gleicher mittlerer molecularer Weglänge ein; denn da letztere bei Luft gleich $0{,}902 \times 10^{-5}$ [2]), bei Wasserstoff gleich $0{,}1724 \times 10^{-5}$ ist, so müsste erstere cet. par. auf rund 40,2 cm verdünnt werden, um Gleichheit zu erreichen. Pumpt man

1) Bei einer kaum merklichen Aenderung der Spannung geht der Galvanometerausschlag um 3 Einheiten weiter.

2) Wüllner, Experim. Phys. 1. p. 535 u. 536. 1882.

aber noch weiter aus als 50 cm, so vergrössert sich die Stromstärke über die entsprechende im Wasserstoff hinaus.

Wollte man aus den vorliegenden Beobachtungen die relative Leitfähigkeit von Luft im Vergleiche zu Stickstoff und Wasserstoff herleiten, so würde man in Verlegenheit gerathen, welche Werthe dabei zu verwenden sind. Nimmt man die entladenen Mengen positiver Electricität aus den Januarbeobachtungen 1889 für Luft und für Stickstoff die Endwerthe bis zum 9. März, so ergibt sich als kleinste und grösste Verhältnisse $\frac{+30 \text{ bei Luft}}{+30 \text{ bei Stickstoff}}$ bei Benutzung der Mittelwerthe für Luft: $28/29 = 0{,}96$ und $28{,}6/27 = 1{,}06$.

Vergleicht man weiter die Ergebnisse nach dem 9. März mit den Versuchen über Luft im Juli und August 1889, so findet sich: $\frac{\text{Luft} + 30}{\text{Stickstoff} + 30} = 32/34 = 0{,}94$, $33/32 = 1{,}03$, was mit den anderen Angaben gut stimmt.

Für $\frac{+16 \text{ bei Luft}}{-16 \text{ bei Stickstoff}}$ bekommt man aus den Januar- und Märzergebnissen: $6/8 = 0{,}750$ und $6{,}5/7 = 0{,}92$, aus den Juli- und Augustbeobachtungen und denen im März und Mai: $7/9 = 0{,}77$, $9/7 = 1{,}28$.

Der letzte Werth ist erheblich grösser als die übrigen, überhaupt die Uebereinstimmung weniger gut als für $+30$.

Bei 10^0 positiver Spannung findet sich nach den Angaben vom 1. Mai für Stickstoff: $4/3 = 1{,}11$ und $3/4 = 0{,}75$.

Man würde demnach wie bisher verfahrend bis zu 10^0 Spannung, wenn man Mittelwerthe aus zahlreichen Endwerthen bildete, vielleicht zu ganz guter Uebereinstimmung gelangen können in Betreff der relativen Leitfähigkeit von Luft und Stickstoff bei positiver Ladung. Indessen ist zu bedenken, dass die constante Ergebnisse liefernden Zustände des Entladungsfeldes nicht genau anzugeben sind, daher das Resultat immer etwas problematisch bliebe. Aehnlich verhält es sich, wenn man Wasserstoff mit Luft und Stickstoff vergleicht.

Die Endwerthe p. 600 und 610 geben $\frac{+10 \text{ Luft}}{+10 \text{ Wasserstoff}}$ zwischen $3/24 = 0{,}125$, $4/23 = 0{,}17$ für $\frac{+10 \text{ Stickstoff}}{+10 \text{ Wasserstoff}}$ dieselben Zahlen.

Wir können auch $\frac{+12 \text{ Stickstoff}}{+12 \text{ Wasserstoff}}$ ähnlich bilden; bei Stickstoff mit Beobachtungen nach dem 9. März, und bekommen als Grenzen: $5/32{,}5 = 0{,}15$, $5/31 = 0{,}16$.

Bei den negativen Werthen sind beim Stickstoff so starke

Schwankungen zu verzeichnen (40—38 bei 22°, dann 49 und 44 bei 21°, 41,5—30 bei 19°), dass es schwer hält, mit den Angaben für Luft einen Vergleich durchzuführen, auch wenn für letztere brauchbare Beobachtungen für 21° und 19° Spannung vorlägen. Besser sind die Versuche unter 16° Spannung zu verwenden. Vergleicht man die Resultate vom 11. März ab für Stickstoff mit denen für Luft im Juli — August 1889 den Endwerthen nach, so findet sich: $\frac{-16 \text{ Luft}}{-16 \text{ Stickstoff}}$ in den Grenzen: $17{,}5/25{,}1 = 0{,}7$, $15/30 = 0{,}5$.

Bei 10° Spannung hat man bei Ausschluss der Beobachtungen am 8. März: $7/14 = 0{,}5$ und $9/10 = 0{,}9$.

Bei Wasserstoff ist ein Vergleich nicht möglich für die negativen Ladungen, da die dabei erreichten Spannungen zu klein sind, auch wären voraussichtlich sehr variable Zahlen für die betreffenden Verhältnisse das Resultat der Vergleichung.

Als der Cylinder nach Abschluss der Beobachtungen geöffnet wurde, fand sich die Spitze nicht mehr wie im Herbste 1888 intact, sondern es war die Vergoldung deutlich wahrnehmbar von der äussersten Spitze entfernt. Auf der Platte zeigten sich schöne Priestley'sche Ringe, deren äusserster einen äusseren Durchmesser von 7 cm hatte.

Die Ablösung von Theilchen der Spitze ist wohl sicher als die Ursache der in der vorliegenden Abhandlung so deutlich hervorgetretenen Schwankungen in der Leitfähigkeit der Gase zu betrachten. Sie bildet in der That ein ganz uncontrollirbares Element, dessen hervorragende Bedeutung auch für Glimmentladungen in den bisherigen Untersuchungen wenigstens nicht in so markanter Weise hervorgetreten ist. Die trotz aller Unregelmässigkeiten klar zu Tage getretene Verschiedenheit des Verhältnisses der Entladungen beider Electricitäten bei verschiedenen Gasen, allerdings mit steter Bevorzugung der negativen Electricität, nöthigt, wie mir scheint, zu der Annahme einer specifisch verschiedenen Einwirkung der Gase auf die Electroden. Es liegt nahe, einen electromotorischen Gegensatz zwischen Gas und Metall anzunehmen der Art, dass das Gas je nach seiner Natur verschieden stark negativ erregt wird, wozu ja auch nach manchem die Beobachtungen über die electromotorischen Wirkungen des

Lichtes führen.[1]) Dann kann man im Anschluss an die Schuster'sche Theorie der Gasleitung, welche sich neuerdings einer gewissen Beliebtheit erfreut, und z. B. von den Herren Elster und Geitel zur Erklärung ihrer schönen Beobachtung an glühenden Körpern herangezogen wird, die Sache etwa folgendermassen denken: Das Metall zieht von den Ionen der Gasmolecüle die positiven an und stösst die negativen ab, ist aber allein, wenigstens bei denjenigen Molecülen, welche nicht dem Verfalle nahe sind, nicht im Stande, die Trennung in Ionen zu bewirken. Tritt solches durch eine äussere Einwirkung, wie durch Bestrahlung oder Electrisirung der Electroden ein, so werden die negativen Ionen frei, während die positiven ihre Ladung an die Electroden abgeben. Das Gas erscheint im ersteren Falle negativ geladen. Wird nun der Electrode negative Electricität zugeführt, so wirkt diese in demselben Sinne wie das Metall, sie stösst die negativen Ionen ab und zieht die positiven an, und bei genügender Spannung werden die Molecüle endlich zerbrochen, d. h. die Entladung tritt ein. Die positive Electricität wirkt dagegen dem Einfluss der Electrode entgegen, sie sucht die positiven Ionen wegzutreiben, muss also, um eine Entladung einzuleiten, nicht nur das Molecül allein zerbrechen, sondern auch die Contactwirkung zwischen Gas und Electrode überwinden. Die positive Spannung muss also grösser sein als die negative, wenn die Entladung erfolgen soll. Dabei werden aber noch mehrere secundäre Umstände mit in Betracht zu ziehen sein. Ein Mal dürfte die Zerstäubung der Electroden als ein die Entladung förderndes Element hinzutreten, ferner die Electrode auch wohl von dem sie umgebenden Gase occludiren und absorbiren, was ja bekanntlich eine sehr verbreitete Eigenschaft der Metalle ist, wodurch wiederum die Oberfläche verändert, resp. aufgelockert würde. Indem nun bei länger andauernden Entladungen die leicht ablöslichen Theilchen von der Electrode entfernt werden, könnte sich daraus die Abnahme der Leitfähigkeit erklären. Die verschiedenartigen Einflüsse, welche ruhiges Stehen ausübt, wären dann eine Folge davon, dass

1) Sohncke, Himmel und Erde I. p. 522.

die Masse des Metalls nicht immer ganz homogen ist, und also auch die Oberfläche der Electrode bei der Zerstäubung nicht immer wieder denselben Zustand annimmt. Dann wird aber auch der Einfluss des umgebenden Gases sich nicht in gleicher Weise geltend machen können.

Man kann sich auf diese Weise, wenigstens im allgemeinen, eine Vorstellung machen von den Vorgängen, welche bei den in dieser Abhandlung beschriebenen Erscheinungen mitgewirkt haben; wenn auch längst nicht alle Schwierigkeiten dadurch gehoben werden, und man auch die Erklärungsweise wohl noch mannigfach modificiren kann.

Hr. Lehmann[1]) nimmt die Reibung von Gasschichten während einer der leuchtenden Entladung vorangehenden (jedenfalls sehr schwachen) dunkeln convectiven Entladung an dem Metall zu Hülfe. Es soll dadurch eine positiv geladene Luftwolke in der Umgebung der Electrode entstehen, welche die negativen Entladungen den positiven gegenüber erleichtert und alle polaren Differenzen bedingen soll. Dabei würden dicht anliegende absorbirte Gasschichten zuerst entfernt, welche sonst eine unmittelbare Reibung hindern, und daher die Electrisirung durch Friction der Luft nur bei glühenden Körpern beobachten liessen, bei denen die absorbirten Schichten desgleichen entfernt sind. Indessen wird nicht nachgewiesen, dass die kaum merkbare dunkle Entladung eine genügende Bewegung hervorruft, um eine zur Erklärung der polaren Differenzen hinreichende Electrisirung zu bewirken. Auch ist nach den Ausführungen von von Helmholtz die Ursache der Reibungselectricität ebenfalls nur in der Contactbewegung der sich reibenden Körper zu suchen, und es scheint mir daher einfacher, in der oben angedeuteten oder einer ähnlichen Weise den Grund für die polaren Verschiedenheiten in der electromotorischen Einwirkung zwischen Gas und Metall zu suchen.

Der Umstand, dass die Herren Elster und Geitel bei schwächerem Glühen stets eine positive Ladung der Gase gefunden haben, und dies durch ein Auftreten freier positiver Ionen erklären, könnte wohl als ein Einwand gegen die oben

1) Lehmann, Molec. Phys. Bd. 2. p. 243.

entwickelten Anschauungen angesehen werden; denn wenn in der Glühhitze sich die electromotorische Einwirkung zwischen Gas und Metall umkehrte, müsste dies auch bei den polaren Differenzen der Fall sein. Solches tritt aber bei meinen früheren Versuchen an Platinelectroden, die zeitweise bis nahe zum Schmelzpunkte erhitzt wurden, nicht ein, sondern, abgesehen von geringfügigeren Aenderungen, bleiben die Artunterschiede wesentlich dieselben. Daraus geht wohl deutlich hervor, *dass es nicht wesentlich adsorbirte Gasschichten sind, welche die polaren Differenzen bewirken.* Die von den Herren Elster und Geitel beobachtete positive Electrisirung müsste man dann nach unserer Auffassung als eine Folge secundärer Vorgänge ansehen, wenn auch nicht gerade einer Zerstäubung der Electroden, wogegen sich die beiden Herren ziemlich entschieden aussprechen. Es kann im Contact zwischen dem umgebenden Gase und dem glühenden Metall sehr wohl zu chemischen Verbindungen zwischen beiden kommen, auch wohl zwischen diesen beiden und occludirten und absorbirten Gasen, welche das Auftreten freier positiver Ionen zur Folge haben.

Berlin, Ende Februar 1890.

V. *Leitungswiderstand von Wismuthdraht im Magnetfelde für constante Ströme und electrische Oscillationen*[1]*;* *von Philipp Lenard.*

Die Absicht, in der die Versuche, die ich jetzt beschreiben möchte, begonnen wurden, war, die Widerstandsänderung des Wismuths im Magnetfelde an gepresstem Drahte zu studiren. An Draht deshalb, weil an ihm die Widerstandsänderung möglichst frei von anderen Einflüssen, insbesondere vom Hall-Effect, erhalten werden konnte.

Es fand sich dabei, dass es nicht gleichgültig ist, welcher Art die zur Messung verwendeten Ströme sind. Der Widerstand von Wismuthdraht ist ein verschiedener, jenachdem man ihn mit constanten Strömen (Galvanometer in der Brücke) oder mit variablen Strömen (Telephon) misst. Dieser Unterschied besteht sowohl im Magnetfelde, als auch ausserhalb desselben — in verschiedenem Grade und mit verschiedenem Zeichen, je nach der Stärke des Magnetfeldes und der Richtung zu den Kraftlinien.

Es sollen in Folgendem die Versuche beschrieben werden, welche zum Studium dieser Eigenthümlichkeit vom Verfasser im Verein mit den Herren Edm. Catchpool und J. L. Howard angestellt wurden. Einige Beobachtungen anderer Eigenschaften des Wismuths sind passend hinzugefügt. Die Ueberschriften der einzelnen Abschnitte sollen den Ueberblick des Inhaltes erleichtern.

1. Die Versuchsanordnung war in den meisten Fällen eine sehr einfache: Die Wheatstone'sche Brücke, eine Walzenbrücke Kohlrausch'scher Form, mass die Widerstände der Drähte in Siemens-Einheiten; mit ihr konnten das Galvanometer, resp. die Telephone verbunden werden, jenachdem mit constanten oder variablen Strömen

1) Auszugsweise mitgetheilt im Tagebl. d. 62. Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte zu Heidelberg. p. 211. 1889. — Vgl. auch Lenard und Howard, Electrot. Zeitschr. 9. p. 340. 1888.

gemessen werden sollte. Die Stromquellen waren, wenn sonst nichts angegeben, ein Leclanché-Element bezw. der kleine Kohlrausch'sche Inductionsapparat, betrieben mit einem Bunsen-Element. Zumeist war eine einfache Umschaltvorrichtung angebracht, die es ermöglichte, in rascher Abwechslung, beliebig von Galvanometer- zu Telephonmessung überzugehen. So konnten die beiden Widerstände unter sonst constant erhaltenen Bedingungen gut vergleichend beobachtet werden. Die Richtung des constanten Stromes konnte umgewendet werden, um thermoelectrische Störungen auszuschliessen. Die angewandten Electromagnete waren theils Ruhmkorff'sche, theils der grosse Magnet der Berliner Academie, die Pole immer cylindrische Flachpole.

2. Verhalten von Wismuthdraht senkrecht zu den Kraftlinien. — Um möglichst viel Draht in schmale, starke Magnetfelder zu bringen, war spiralförmige Anordnung gewählt; s. Fig. 1. Die Scheibe S von 10 bis 20 mm

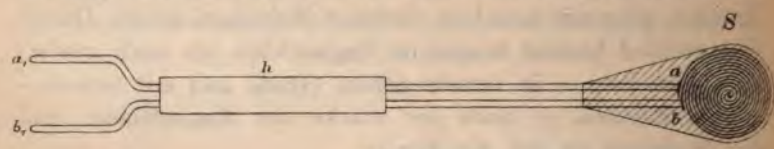


Fig. 1.

Durchmesser und 1 mm Dicke enthält den in wohlisolirten Windungen um das Centrum gelegten Wismuthdraht, eingekittet zwischen zwei schützende Glimmerblätter. Die beiden Drahtenden befinden sich bei a und b und sind an zwei starke Kupferdrähte aa_1 bb_1 als Zuleitungen gelöthet. Das ganze kann an dem isolirenden Griffe h sicher festgehalten werden. Solche Spiralen können zwischen zwei ganz nahe aneinander gestellte Flachpole, also in möglichst starke homogene Magnetfelder gebracht werden und der Draht erstreckt sich dann seiner ganzen Länge nach senkrecht zu den Kraftlinien. Bei den 15 untersuchten Spiralen variirte die Drahtdicke von 0,2 bis 0,4 mm, die Länge von 50 bis 150 cm, der Widerstand von 6 bis 25 S. E.

Zur Bestimmung des Magnetfeldes waren vorher Messungsreihen mit Inductionsspiralen gemacht, wie sie Prof.

Quincke in seinen magnetischen Untersuchungen durchführte[1]) und zu gleicher Zeit entweder der Stand einer passend aufgestellten Declinationsnadel[1]) oder die erregende Stromstärke an einer Tangentenbussole abgelesen. So konnte bei möglichst genau gleichbleibender Stellung der Pole später das Magnetfeld in jedem Momente aus der Ablesung der Delinationsnadel resp. der Tangentenbussole interpolirt werden. Ausserdem wurden die Felder öfters durch magnetische Steighöhen controllirt.

Folgende Tabelle gibt die mit den Spiralen erhaltenen Resultate[2]):

Tabelle I.

Wismuthdraht senkrecht zu den Kraftlinien.

Magnetfeld C.-G.-S.	Widerstand für constante Ströme c	Widerstand für Oscillationen o	Differenz $o-c$
0	1	0,9977	−0,0023
2000	1,049		
4000	1,126		
6000	1,217	1,217	∓0
8000	1,316	1,324	+0,008
10000	1,420	1,443	0,023
12000	1,527	1,565	0,038
14000	1,634	1,688	0,054
16000	1,740	1,810	+0,070

Alle Widerstände beziehen sich auf den mit constanten Strömen ohne Magnetfeld gemessenen als Einheit.

Man sieht, dass der mit Telephon gemessene Widerstand o ausser dem Magnetfeld um 0,23 Proc. kleiner ist als der mit Galvanometer gemessene c; dass beide im Felde von etwa 6000 C.-G.-S. gleich gross werden und dass in allen stärkeren Feldern der mit Telephon gemessene grösser ist, im Felde 16000 um 4 Proc.

Die Tabelle ist aus einer grossen Anzahl von Messungen

1) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 348 u. f. 1885.

2) Diese Tabelle ist mit der in Electrot. Zeitschr. **9.** p. 342 gegebenen für Felder grösser als 6000 C.-G.-S. übereinstimmend. Die relativ kleine negative Widerstandsdifferenz in schwächeren Feldern war zur Zeit dieser ersten Mittheilung noch übersehen worden. Sie ist für den dort angestrebten praktischen Zweck unwesentlich.

in sehr verschiedenen Magnetfeldern zwischen 0 und 16200 C.-G.-S. hergeleitet. Die Messungsresultate wurden in ein Coordinatensystem eingetragen und zwei Curven gezeichnet, die sich den c-, resp. o-Werthen möglichst gut anschlossen. Diesen Curven sind die Werthe der Tabelle entnommen.

Sämmtliche zu der Tabelle verwandten Messungen sind an Spiralen aus zweierlei Sorten Wismuth angestellt. Die eine Sorte war so rein, dass durch gewöhnliche chemische Analyse nichts Fremdes darin gefunden werden konnte, in der anderen waren Spuren von Zn und Fe nachweisbar (über electrolytisch gereinigtes Bi, das sich nicht wesentlich anders verhielt, s. unter 18). Beide Sorten unterschieden sich um nicht mehr voneinander, als einzelne Messungen überhaupt differirten. Es kamen Abweichungen von den Mittelwerthen der Tab. I bis zu einigen Procenten vor, was von der Schwierigkeit herkommt, die Magnetfelder in einem magnetischen Hause genau genug zu messen.

Die Temperatur, bei der die Versuche angestellt sind, schwankte zwischen 10 und 25° C.; in einigen Fällen war sie 0°. Da das Hauptaugenmerk immer auf die Differenz $o-c$ gerichtet war, entging der Einfluss der Temperatur, der nach Righi's Versuchen [1]) innerhalb dieser Grenzen sehr klein ist, der Beobachtung.

3. Verhalten von Wismuthdraht parallel zu den Kraftlinien. Dieses wurde an zwei Präparaten untersucht.

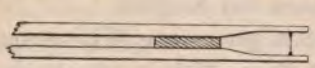


Fig. 2.

Das eine war ein dünnes „Fädchen" von 2 mm Länge und 0,10 mm Dicke, Fig. 2. Es war durch vorsichtiges Dünnätzen eines dickeren Drahtstückchens hergestellt, das vorher zwischen zwei feste Zuleitungen gelöthet war. Sein Widerstand betrug ca. 0,36 S.-E. Das andere Präparat zeigt Fig. 3 (perspectivisch — beide Figuren mit Weglassung der Enden der Zuleitungen): Eine Schraubenspindel aus Elfenbein, 5 mm dick und mit 0,5 mm Ganghöhe

Fig. 3.

1) Righi, Acad. dei Linc. (3) 19. im Sep.-Abdr. p. 31. 1884.

wurde zu einem flachen Blättchen von 0,5 mm Dicke abgefeilt, an dessen Längskanten die Reste des Schraubengewindes als Kämme übrig blieben. Dieses Blättchen wurde mit Bi-Draht ($2r = 0{,}24$ mm) straff bewunden (bei 70° C.; vgl. 17), die Drahtenden mit Fischleim festgeklebt und dann die voneinander isolirten Zuleitungen mit den beiden Drahtenden verlöthet. Wir wollen diese Vorrichtung „Gitter" nennen. Sein Widerstand war etwa gleich 13 S.-E. Der Draht dieses Gitters erstreckte sich also grösstentheils in der Richtung ac (s. Fig. 3), welche beliebig parallel oder auch senkrecht zu den Kraftlinien gestellt werden konnte. Ebenso auch das Fädchen. Das Gitter war aus dem reinen Bi, das Fädchen aus dem Zn- und Fe-haltigen verfertigt.

Bezüglich der Messung der Magnetfelder bei diesen Versuchen ist zu bemerken, dass sie von hier ab zumeist mit den Wismuthspiralen selbst ausgeführt wurde, indem deren Widerstand im unbekannten Felde gemessen und mit demselben das Feld aus einer Curve entnommen wurde. Eine Anzahl der in 2 verwandten Spiralen war dazu in besonderen Versuchsreihen in möglichst genau gemessenen Magnetfeldern geaicht worden und erwies sich bei einer Wiederholung der Aichung nach einem Jahre als unverändert. Da man Widerstände leicht sehr genau messen kann, ist die Genauigkeit dieser Methode der Feldmessung nur durch die Genauigkeit der Aichung, d. h. der absoluten Methoden beschränkt.[1])

Zunächst wurden das Fädchen sowohl wie das Gitter senkrecht zu den Kraftlinien untersucht. Sie gaben dabei nichts Neues; beide verhielten sich wie die Spiralen.

Parallel zu den Kraftlinien fanden sich die Resultate, wie sie Tab. II gibt. Es ist zu bemerken, dass die einge-

---

1) Die Methode besitzt manche Annehmlichkeit. Eine Bi-Spirale mit Telephon in der Brücke gestattet mit Leichtigkeit zu hören, ob ein Magnetfeld gleichmässig ist, ob viel Kraftlinien an Ecken und Kanten eines Magnets verloren gehen, wie lange das Feld nach Schliessen des erregenden Stromes oder beim Umkehren desselben braucht, um seine volle Stärke zu erreichen, u. s. w. Vgl. Lenard u. Howard, l. c. — Die Firma Hartmann u. Braun in Bockenheim-Frankfurt a. M. verfertigt jetzt Spiralen aus electrolytischem Bi zum Magnetfeldmessen.

klammerten Zahlen beim Gitter direct aus den Messungen hergeleitet, die nebenstehenden aber durch eine Correction berichtigt sind. Eine solche Correction war beim Gitter nöthig, da die um die Kanten des Elfenbeinblättchens herumgehenden Drahttheile statt parallel, senkrecht zu den Kraftlinien standen. Wie leicht einzusehen, beträgt diese Correction $-\lambda/l \cdot \Delta$, wo λ = Dicke des Elfenbeinblättchens + Drahtdicke = 0,74 mm, l = Breite des Blättchens + Drahtdicke = 5,2 mm gesetzt wurde und Δ der Unterschied der angenähert bekannten Widerstände des Gitters senkrecht und parallel zu den Kraftlinien ist.

Tabelle II.

Wismuthdraht parallel zu den Kraftlinien.

Bi-Präparat	Magnetfeld C.-G.-S.	Widerstand für constante Ströme, c	Widerstand für Oscillationen, o	Differenz $o - c$
Gitter	0	1	0,9977	−0,0023
„	7930	(1,217) 1,203	(1,215) 1,200	−0,003
Fädchen	9880	1,233	1,216	−0,017
Gitter	10930	(1,324) 1,302	(1,323) 1,298	−0,004

Auch hier ist wieder der Widerstand für constante Ströme ausser Feld = 1 gesetzt, sowohl beim Gitter als auch beim Fädchen.

Die Zahlen zeigen, dass parallel zu den Kraftlinien der Widerstand für variable Ströme in allen Feldern kleiner bleibt als für constante (wie ausser Feld), während dies senkrecht zu den Kraftlinien (Tab. I) nur in schwachen Feldern der Fall war. Die Differenz, $o - c$, zeigt sich fast unabhängig von der Feldstärke.

Das Fädchen zeigt eine Abweichung, indem es die Differenz viel grösser gibt; indessen rührt dies gewiss zum Theil daher, dass der zur Galvanometermessung verwandte Strom etwas erwärmend wirkte, denn der Widerstand c wurde bei dauerndem Stromschluss grösser gefunden, als bei möglichst kurzem, was bei Gitter und Spiralen nicht der Fall war. Das Fädchen wurde deshalb nicht weiter verwandt (ausgenommen zu Messungen unter verschiedenen Winkeln zu den Kraftlinien, s. diese in 19).

Ein Vergleich von Tab. II mit Tab. I zeigt, dass die Widerstandszunahme im Felde (an sich, gemessen mit irgend einer Art von Strömen) parallel zu den Kraftlinien viel kleiner ist als senkrecht dazu, wie dies auch schon bekannt war.

4. Die Widerstandsdifferenzen sind nicht auf bekannte Ursachen zurückführbar. — Dass der eben geschilderte Unterschied des Verhaltens von Bi gegen constante und veränderliche Ströme nicht auf Ursachen wie Erwärmung durch den Strom, Selbstinduction, thermoelectrische Wirkungen zurückzuführen ist, das lässt sich schon mit grosser Wahrscheinlichkeit aus den mitgetheilten Zahlen folgern; keine dieser Annahmen erklärt z. B. die Verschiedenheit des Zeichens der Differenz $o - c$ in verschieden starken Magnetfeldern (Tab. I).

Es wurden indessen hierüber einige besondere, in 5. 6. 7 zu beschreibende Versuche angestellt, da sich ja mehrere Wirkungen hätten übereinander lagern können. Meist wurden dazu die Spiralen benutzt.

5. Der Widerstand von Bi-Draht ($2r = 0{,}3$ mm) erwies sich sowohl ausser Feld, als auch in einem Magnetfelde von 16500 C.-G.-S. unabhängig von der Stromintensität (wenigstens bis auf 0,03 Proc.), wenn dieselbe zwischen 0,005 und 0,04 Amp. ausser Magnetfeld — resp. zwischen 0,002 und 0,02 Amp. bei den Versuchen im Magnetfeld — schwankte. Innerhalb dieser Grenzen variirten auch die bei den Messungen der Tab. I und II im Drahte vorhandenen Intensitäten, sodass Störungen durch Stromwärme nicht zu befürchten waren (ausgenommen, wie oben in 3 gesagt, beim Fädchen).

6. Die bei variablen Strömen in Wirksamkeit tretende Selbstinduction kann den Widerstand zu gross erscheinen lassen. Es wurde deshalb eine Bi-Spirale, statt inductionsfrei, mit grosser Selbstinduction gewickelt und in verschiedenen Feldern untersucht. Ihr Verhalten war ganz dasselbe wie bei den übrigen Spiralen oder einem anderen kürzeren oder längeren Stück Bi-Draht. Andererseits war bei verschieden gewickelten Drähten aus Cu, Fe, Neusilber ein Unterschied zwischen constanten und alternirenden Strömen nicht zu bemerken (vgl. 15). Selbstinduction war daher ohne Einfluss auf die Messungen. Auch müsste man, um das

Anwachsen der Differenz $o-c$ senkrecht zu den Kraftlinien bei Verstärken des Feldes zu erklären, annehmen, dass die Inductionskräfte gerade an Wismuth im Magnetfelde stärker wirkten als an anderen Leitern, um so stärker, je stärker das Feld. Dass dies, wie vorauszusehen war, nicht der Fall ist, zeigten einige Versuche: Die electromotorische Kraft der Induction ist bei Bi und anderen Leitern in und ausser Feld dieselbe.

7. Wird ein zwischen zwei Zuleitungen gelöthetes Wismuthstück von einem galvanischen Strome durchflossen, so treten an den Löthstellen die Peltier'schen Wärmewirkungen auf, welche ihrerseits wieder eine dem Primärstrom entgegenwirkende electromotorische Kraft erregen. Befindet sich das Bi im Magnetfelde, so addiren sich zum Peltiereffect noch mindestens zwei andere Wirkungen, welche hauptsächlich von v. Ettingshausen und Nernst studirt sind[1]) (der longitudinale und transversale Effect). Sie bestehen bekanntlich darin, dass sowohl längs des electrischen Stromes im Bi als auch quer zu dessen Richtung (und senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes) Wärmegefälle auftreten. Durch diese Wärmegefälle werden Wärmeströmungen bedingt, und diese wecken ihrerseits wieder sowohl in ihrer Richtung als auch senkrecht dazu Potentialdifferenzen, welche den Primärstrom schwächen oder auch unterstützen können.

Die gemeinsame Eigenthümlichkeit aller dieser Wirkungen ist die, dass sie mit Erwärmungen zusammenhängen, also zu ihrer Entwickelung Zeit brauchen und ausserdem, dass sich die Wärmegefälle mit der Stromrichtung umkehren. Daraus folgt, dass sie nur die Messungen mit constanten Strömen beeinflussen können, die mit alternirenden nicht. Sie können also wohl einen Einfluss auf die beobachtete Differenz gehabt haben; dass sie aber der Hauptsache nach nichts mit derselben zu thun haben, lässt sich schon daraus vermuthen, dass Spiralen und Gitter, die in Bezug auf Wärmeausgleich zwischen den verschiedenen Theilen des Drahtes sehr unähnlich sind, dasselbe ergeben haben.

1) v. Ettingshausen, Wied. Ann. **31.** p. 737. 1887; v. Ettingshausen u. Nernst, Wied. Ann. **29.** p. 343. 1886; Nernst, Wied. Ann. **31.** p. 760. 1887.

Dass der Antheil, den solche thermische Wirkungen auf unsere Erscheinung gehabt haben, überhaupt nur ein verschwindend kleiner sein kann, zeigen folgende Versuche: Es wurde das Gitter, dessen Draht nicht durch Isolirmittel bedeckt ist, vergleichend in Luft und unter Steinöl untersucht, und zwar mit und ohne Erregung des Feldes (6700 C.-G. S.). Die Differenzen $o - c$ erwiesen sich trotz der grossen Verschiedenheit in Bezug auf Wärmeableitung in keiner Weise bemerkbar geändert. Dasselbe Resultat ergaben eine nicht zwischen Glimmer gekittete, sondern blos lackirte Spirale unter Quecksilber (Feld 0 und 10700) und ein freies, mit Collodium überzogenes Drahtstück unter Wasser (Feld 0 und 11700).

8. Den folgenden Versuch stellte ich noch an, um mich davon zu überzeugen, ob die Ursache der Widerstandsdifferenz wirklich im Wismuthdrahte selbst und nicht etwa blos an den Löthstellen der Zuleitungen sitzt. Das Magnetfeld war zwischen zwei cylindrischen Flachpolen von 25 mm Durchmesser in 3,5 mm Abstand erzeugt (Berliner Electromagnet) und betrug 12500 C.-G.-S. Es war innerhalb des Raumes zwischen den Polen constant und Versuche zeigten, dass es sehr rasch abnahm, wenn man sich aus dem Zischenraume herausbewegte; schon 5 mm radial von den Polrändern entfernt war es auf $^1/_{10}$ des Werthes im Inneren herabgesunken. In diesem Felde wurde eine Bi-Spirale von 16 mm Durchmesser auf die verschiedensten Weisen so aufgestellt, dass sich nur ein Theil derselben zwischen den Polen befand. Dabei lagen die Zuleitungen mit den Löthstellen bald im starken, bald im verschwindend schwachen Theile des Feldes, ohne dass sich die Widerstandsdifferenzen dadurch geändert hätten. Deren Ursache liegt also nicht in den Löthstellen.

9. Die mit Telephon gemessenen Widerstände (o) gelten für Oscillationen ziemlich kurzer Periode. — Es war die Anordnung getroffen, dass man den für die Galvanometermessung benutzten constanten Strom und die Inductionsströme für die Telephonmessung gleichzeitig durch die Brücke leiten konnte. Zu diesem Zwecke waren das kleine Kohlrausch'sche Inductorium und zwei Leclanché-elemente (statt eines, wegen des schwächenden Nebenschlusses)

nebeneinander an die Brücke geschaltet. In derselben befand sich eine Bi-Spirale zwischen den Magnetpolen. Auch waren die nöthigen Umschaltvorrichtungen vorhanden, um den Strom der Leclanchéelemente wenden und auch jede der beiden Stromquellen getrennt benutzen zu können; alles in beliebig rascher Abwechselung. Der Brückenzweig enthielt Galvanometer und zwei parallel geschaltete Telephone hintereinander.

Es war so ermöglicht, festzustellen, ob das blosse Durchfliessen des einen oder anderen der beiden Ströme an sich irgend einen Einfluss auf den Widerstand des Bi ausübt. Ausserdem konnte nun das Nichtübereinstimmen der Angaben des Galvanometers und Telephons in der Brücke auf das directeste controllirt werden. Das Resultat war allen bisherigen Beobachtungen vollkommen entsprechend: Die mit beiden Instrumenten gefundenen Widerstände entsprachen den in Tab. I gegebenen vollkommen, waren also untereinander verschieden. War das Telephon möglichst tonfrei, so war am Galvanometer starker Ausschlag zu beobachten und umgekehrt, wenn der Galvanometerausschlag zum Verschwinden gebracht war, gaben die Telephone starken Ton.

Der Versuch beweist, dass eine wirkliche Aenderung des Bi-Widerstandes durch das Hindurchfliessen eines der beiden Ströme nicht stattfindet.

10. Eine Abänderung dieses Versuches, die interessanten Aufschluss über das Verhalten der Telephone bei Widerstandsmessungen gab, war die folgende:

An die Brücke war als Stromquelle wieder blos der kleine Inductor geschaltet, im Brückenzweige jedoch Galvanometer und Telephone wie vorher belassen. Der selbstthätige Unterbrecher am Inductor wurde ausser Wirksamkeit gesetzt und anstatt dessen der primäre Strom (2 Bunsen) mit der Hand nach Belieben geschlossen oder geöffnet. Es konnten so einzelne Schliessungs-, resp. Oeffnungsinductionsstösse zur Widerstandsmessung benutzt werden; sie erwiesen sich als stark genug für genaue Einstellung mit Telephon sowohl als auch mit Galvanometer.

Auch hier ergaben sich, sowohl ohne Magnetfeld, als auch in starkem Felde, dieselben Widerstandsdifferenzen $o - c$, wie in allen früheren Versuchen.

Hätte hier derselbe Strom (der ganze Inductionsstoss) auf beide Instrumente gewirkt, so hätte das Galvanometer mit dem Telephone übereinstimmen müssen. Das entgegengesetzte Resultat des Versuches zeigt, dass die Annahme, derselbe Strom wirke auf beide Instrumente, unrichtig sein muss.

Stellen wir die Brücke so ein, dass das Galvanometer in Ruhe bleibt, so ertönt das Telephon bei jedem einzelnen Inductionsstosse. Die Unbeweglichkeit der Galvanometernadel beweist uns, dass wir in diesem Falle nur reine Oscillationen im Brückenzweige haben können. Auf diese reagirt das Telephon. Die Oscillationen müssen im einfachen Inductionsstosse enthalten gewesen sein, und sind durch das Bi in der Brückenanordnung von dem glatter verlaufenden Theile des Inductionsstosses getrennt worden.

Offenbar sind diese Oscillationen identisch mit den von Bernstein und v. Helmholtz studirten Oscillationen geöffneter oder geschlossener Inductionsrollen, die nur einen speciellen Fall der allgemeinen Regel bilden, wonach solche Oscillationen immer auftreten, so oft der electrische Zustand in der Umgebung eines Leiters mit nicht zu grossem Widerstande gestört wird. Bekanntlich hängt die Oscillationsdauer von den vorhandenen Capacitäten und Selbstinductionen ab und ist in unserem Falle von der Ordnung $^1/_{10.000}$ Sec.

Das bemerkenswerthe Resultat unseres Versuches ist, dass das Telephon ganz überwiegend nur auf diese Oscillationen so hoher Periode reagirt, und nicht auf die Periode der schwingenden Feder, welche in diesem Versuche ja gar nicht in Thätigkeit war. (Es ist mir trotz Bemühungen überhaupt nicht gelungen, Telephone zur Messung mit mehr in den Grenzen der Hörbarkeit liegenden Perioden zu verwenden [1]; vgl. 13.)

Lassen wir wieder die Feder die Stromöffnung und Schliessung im primären Kreise nach ihrer Periode besorgen,

1) Dass es möglich, aber schwierig ist, solche Messungen auszuführen, zeigen die Versuche von Lord Rayleigh, Phil. Mag. 22. p. 469. 1886. Es werden dort mittelst des schwingenden Blättchens einer Zungenpfeife Ströme periodisch gemacht und zum Messen verwandt. Ein diesem „reed-interruptor" (freilich unvollkommener) nachgebildeter Apparat gab mir, wie andere ähnliche Stromquellen, keine brauchbaren Resultate.

statt einzelne Stösse zu verwenden, so ändert dies am Verhalten des Telephons gar nichts. Die Stromschwankungen, welche das Telephon vornehmlich anzeigt, haben mit der Periode der Unterbrechung gar nichts zu thun. Sowohl die Widerstandsanzeige bleibt dieselbe, als auch der Ton, mit welchem das Telephon reagirt, wenn man den Brückencontact nach rechts oder links vom Minimum verschiebt. Die Hauptmasse des Tones, der dann auftritt, ist nicht der der schwingenden Feder, sondern es ist ein ganz eigenartiges Geräusch; dasselbe Geräusch, welches sich beim einfachen Inductionsstosse kurz hören liess, nur langgezogen, und identisch mit dem beim Beklopfen des Telephons hörbaren Schall.

11. Es ist vielleicht interessant, diese Eigenthümlichkeit der Telephone noch etwas weiter zu verfolgen. Fig. 4 gibt ein anschauliches Bild von dem, was in der Nähe des Tonminimums im Telephone zu hören ist (Kohlrausch' Inductor und Bi-Draht in starkem Magnetfelde). Das Ohr unterscheidet zweierlei Schalle übereinander gelagert: schwach den Ton der unterbrechenden Feder und im allgemeinen viel stärker das oben genannte Geräusch von unbestimmbarer Tonhöhe. Dementsprechend sind diese beiden nach geschätzten Intensitäten übereinander als Ordinaten in der Figur aufgetragen und durch verschiedene Schraffirung gekennzeichnet; verschiedene Abscissen entsprechen verschiedenen Einstellungen des Brückencontactes. Man sieht, dass es keine Einstellung gibt, bei der Ton und Geräusch beide zugleich verschwinden; die Minima der beiden liegen bei verschiedenen Einstellungen der Brücke, denn wir haben Bi in derselben. Das Minimum des „Geräusches" ist zugleich die Einstellung, bei der man am wenigsten hört, also die eigentliche Telephoneinstellung der Brücke. Das Minimum des „Tones" fällt, wie ein Versuch zeigt, mit der Galvanometereinstellung zusammen; jedoch

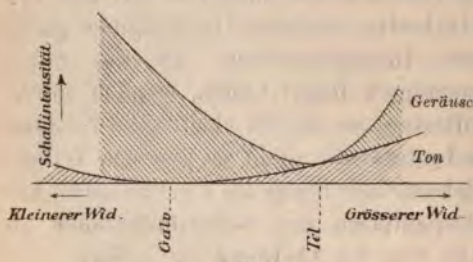


Fig. 4.

ist es schwer, sich genau davon zu überzeugen, da an diesem Punkte das schon sehr stark gewordene Geräusch den schwachen Ton zu sehr verdeckt. Leicht ist es indessen, zu hören, dass der Ton am Punkte des Geräuschminimums nach der Seite der Galvanometereinstellung hin im Abnehmen ist. Der Ton entspricht den nach der Periode der schwingenden Feder erfolgenden Inductionsstössen (300 pro Sec.), für diese sind Telephone relativ unempfindlich; das Geräusch entspricht den in den Inductionsstössen enthaltenen Oscillationen (von der Ordnung 10000 pro Sec.), auf welche die Telephone stark reagiren; das Bi trennt beide voneinander. Je grösser $o - c$ ist, desto weiter fallen die beiden Minima auseinander, desto stärker ist der im Geräuschminimum hörbare Ton. Stark also, wenn eine Bi-Spirale in starkem Felde befindlich ist, noch etwas stärker, wie leicht einzusehen, wenn man zwei Spiralen miteinander in der Brücke vergleicht und die eine im Felde, die andere ausserhalb ist; er verschwindet, wenn man auch die zweite Spirale ins Feld bringt, oder wenn beide herausgenommen werden; es fallen dann beide Minima zusammen, und man erhält eine tonfreie Einstellung; für Galvanometer dieselbe wie für Telephon. Es ist dann alles ebenso, als ob man den Widerstand von Cu oder einem ähnlichen Leiter mässe.

12. In folgendem Versuche wurde der Widerstand von Bi besonders für die Periode der schwingenden Feder am Kohlrausch'schen Inductor (300 per Sec.) gemessen, und gefunden, dass er mit dem für constante Ströme übereinstimmt, wie es nach allem Vorhergehenden auch nicht anders zu erwarten war.

Als Stromindicator im Brückenzweige diente für diesen Versuch eine quer durch ein Magnetfeld gespannte Drahtsaite. Eine solche Saite (Kupferdraht, 1 m lang, $^1/_4$ mm dick) ist sehr empfindlich für Wechselströme ihrer eigenen Periode, für andere Perioden weit weniger. Sie geräth durch solche Ströme in Schwingungen quer zu den Kraftlinien des Feldes, durch das sie gespannt ist (sie lief zwischen den Polen eines kleineren Electromagneten durch, während die zu messende Bi-Spirale sich im Felde eines anderen Magneten befand). Es ist vortheilhafter, die Saite mit einem Mikroskope

zu beobachten, als mit dem Ohre; sie konnte mit Telephon, oder auch, bei constanten Strömen, mit Galvanometer vergleichsweise vertauscht werden. Das Resultat war das oben angegebene. Die Empfindlichkeit der Saite kam ungefähr der mit Galvanometer erreichten gleich, wenn sie gut unisono mit der Feder gestimmt war. Befand sich die zu messende Bi-Spirale ausser Feld, so war die Amplitude der Saite im Minimum unmerklich klein zu erhalten, bei Bi im Magnetfelde blieb eine sehr merkbare Amplitude übrig.

13. Die einzige Periode, für die also ein abweichendes Verhalten des Bi constatirt ist, ist die der electrischen Eigenschwingung des Kohlrausch'schen Inductors in der Brücke. Die Versuche, den Widerstand auch noch für andere rasche Oscillationen zu bestimmen, sind sehr unvollkommen geblieben. Zunächst wurde versucht, die Oscillationsdauer durch Anwendung verschieden grosser Inductorien (verschiedene Selbstinduction) und Anbringung von Leydener Flaschen (verschiedene Capacitäten) zu variiren. Auch wurden statt der bisher immer benutzten geschlossenen Stromkreise geöffnete benutzt.

In allen diesen Versuchen erwies sich der Widerstand als ungeändert, soweit er sich genau bestimmen liess, sodass man annehmen muss, dass er für alle Perioden, auf die Telephone überhaupt reagiren, der gleiche ist. Ausgenommen, es wäre der Fall, dass Telephone einen besonderen Einfluss auf die Oscillationsdauer der Kreise, in denen sie sich befinden, ausübten und eine bestimmte Periode bevorzugten, wofür einige Beobachtungen Colley's[1]) sprechen. Die Ursache dieses Einflusses müsste das Eisen der Telephone sein, da sich in meinen Versuchen Telephone verschiedenster Construction mit verschieden geformten Magneten (u. A. Stäben von verschiedener Länge bis zu 140 cm), verschieden dicken (eisernen) Membranplatten gleich verhielten. (Andere versuchte Stromprüfmittel, als: Dolbear'sche Telephone, Dynamometer, Froschschenkel etc., erwiesen sich als zu unempfindlich. — Paalzow's und Rubens' Methode[2]) war noch nicht bekannt, als ich diese Versuche anstellte).

1) Colley, Wied. Ann. **26.** p. 443 u. f. 1885.
2) Paalzow u. Rubens, Wied. Ann. **37.** p. 529. 1889.

14. Folgerungen. — Rein empirisch ausgedrückt lautet also unser Resultat: Der Widerstand von Bi-Draht ist für 300 electrische Oscillationen in der Secunde derselbe, wie für constante Ströme (d. h. wie in Tab. I und II unter *c* gegeben), für Perioden von der Ordnung 10000 in der Secunde jedoch ein anderer (wie in Tab. I und II unter *o* gegeben). Der letztere Widerstand ist ausser Magnetfeld — und im Magnetfelde parallel den Kraftlinien — kleiner als der für constante Ströme; senkrecht zu den Kraftlinien aber, in Feldern stärker als 6000 C.-G.-S., grösser.

In dieser Form ausgesprochen, ist das Resultat bemerkenswerth. Denn Wismuth ist demnach der einzige Körper, der in Bezug auf Leitfähigkeit schon für verhältnissmässig so langsame Oscillationen ein anderes Verhalten zeigt, als für constante Ströme. Man hat bisher hierauf hauptsächlich Electrolyte geprüft, diese aber ändern ihre Leitfähigkeit erst, wenn die Periode die des sichtbaren Lichtes wird.

Es ist demnach bei Bi auch ein von den übrigen Metallen sehr abweichendes optisches Verhalten vorauszusehen.

Kundt fand experimentell die Regel, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des (rothen) Lichtes in einer Reihe von Metallen proportional den Leitfähigkeiten sind.[1]) Nur Bi zeigte eine ziemlich bedeutende Abweichung hiervon, indem in diesem Metall die Lichtgeschwindigkeit grösser als nach obiger Regel war. Diese Abweichung wäre nach unseren Versuchen ihrem Sinne nach vorauszusehen gewesen, da die in Betracht kommende Leitfähigkeit für electrische Schwingungen (ausser Feld) grösser ist als die für constante Ströme. Es lässt sich auch voraussehen, dass die entgegengesetzte Abweichung (und in noch höherem Grade) bei Bi in starkem Magnetfelde auftreten wird, wenn Lichtschwingungen angewandt werden, deren electrische Verschiebungen senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes erfolgen.

Betrachten wir den klarer liegenden Zusammenhang zwischen Absorption, resp. metallischer Reflexion und Leitfähigkeit, so folgt aus unseren Versuchen, wenn unsere Auffassung

1) Kundt, Wied. Ann. **34**. p. 487. 1888.

derselben richtig ist, dass Bi im Magnetfelde nicht nur, wie schon Kundt[1]) vermuthet, doppeltbrechend werden muss, sondern dass es sich auch wie ein Turmalin verhalten muss, denn der Unterschied der beiden Leitfähigkeiten parallel und senkrecht zu den Kraftlinien ist für Oscillationen ein noch gesteigerter. Eine in starkem Magnetfeld befindliche, genügend dünne Wismuthschicht liesse von Schwingungen, die sich senkrecht zu den Kraftlinien fortpflanzen, in stärkerem Maasse diejenigen hindurch, deren electrische Verschiebungen ebenfalls senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes vor sich gehen, in geringerem Maasse alle anders polarisirten.

An die Resultate anderer Beobachter schliessen sich die mitgetheilten Beobachtungen an, wenn wir sie anders auffassen:

Wir können jeden Widerstand als eine electromotorische Gegenkraft betrachten, die genau proportional der Stromintensität ist. Betrachten wir wenigstens den Theil des Bi-Widerstandes so, der sich je nach der Art der Ströme als veränderlich gezeigt hat. Wir haben dann das Auftreten von zweierlei electromotorischen Kräften im Bi zu constatiren, wenn dasselbe von einem galvanischen Strom durchflossen wird. Beide Kräfte sind proportional der erregenden Stromintensität und dem Widerstande.

Die eine electromotorische Kraft ist schon ausser Magnetfeld vorhanden und bleibt dieselbe, wenn der Strom in einem Magnetfelde parallel zu den Kraftlinien fliesst; sie wirkt dem erregenden Strom entgegen. Die zweite tritt hinzu, wenn der erregende Strom das Bi im Felde senkrecht zu den Kraftlinien durchfliesst; sie wirkt mit dem Strome, ist also der ersten entgegengesetzt. Die zweite Kraft wächst mit dem Felde und übersteigt die erstere in starken Feldern. Von beiden electromotorischen Kräften müsste angenommen werden, dass sie nicht momentan mit dem erregenden Strom auftreten, sondern dass sie eine kleine Zeit zum vollen Anwachsen brauchten. Ist der Strom ein alternirender und seine Periode klein im Vergleiche zu dieser Zeit, so werden die beiden electromotorischen Kräfte nicht in Wirksamkeit

1) Kundt, l. c. p. 489.

treten können. Wir hätten also die mit Telephon gefundenen Widerstände als frei oder fast frei von dem Einflusse dieser Kräfte zu betrachten, während die mit Galvanometer erhaltenen ihn enthielten.

Die zweite dieser electromotorischen Kräfte wäre als Analogon zu dem von v. Ettingshausen und Nernst gefundenen „Longitudinaleffect“[1]), oder als ein longitudinaler Halleffect aufzufassen (vgl. indessen den Schluss von 15.).

Der von von Ettingshausen und Nernst entdeckte Effect tritt auf, wenn Bi im Felde senkrecht zu den Kraftlinien von einem Wärmestrome durchflossen wird, während der hier gefundene durch electrische Ströme erregt wird. Die Existenz eines ähnlichen Analogons ist schon von Nernst als wahrscheinlich erklärt worden.[2]) Der hier gefundene Effect wäre aber nicht im Stande, wie Nernst vermuthet, die Widerstandszunahme im Felde, auch nur zum Theile zu erklären, da er einer Verringerung des Widerstandes entspricht.

15. Verhalten anderer Leiter. — Kupfer und Neusilber, die mit derselben Genauigkeit der Widerstandsmessung (etwa 0,1 Proc.) wie Bi untersucht wurden, ergaben keinen bemerkbaren Unterschied zwischen Galvanometer und Telephon. Das Neusilber wurde in Form einer den Bi-Spiralen ganz ähnlichen Spirale untersucht (Feld 0 und 13900). Bei Cu wurde auch auf eine etwaige Widerstandsänderung im Felde überhaupt geachtet, aber keine bemerkbare gefunden (Feld 16300 C.-G.-S.).

Auch Eisen wurde untersucht. Eine Widerstandsdifferenz zwischen constanten und alternirenden Strömen war jedoch auch hier nicht zu constatiren. (Wenn vorhanden, müsste sie kleiner als 0,02 Proc. gewesen sein; Feld 0 und 11000). Bei der Telephoneinstellung mit Eisen ist folgendes bemerkenswerth: Trotz bifilaren Aufwindens des gemessenen Drahtes war sie ausser Feld nicht tonfrei zu erhalten, im Felde jedoch verschwand der Ton gänzlich — in vollkommener Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass die

1) v. Ettingshausen u. Nernst, l. c.
2) Nernst, l. c. p. 783.

Permeabilität des Eisens in starken Feldern fast zu 1 herabsinkt.

Mit constanten Strömen konnte eine Widerstandszunahme in obigem Felde (11000) constatirt werden, senkrecht zu den Kraftlinien 0,1 Proc., parallel 0,25 Proc. betragend. (Weicher Eisendraht, ähnlich dem Gitter (Fig. 3), auf ein Elfenbeinblättchen gewunden. Da das Magnetfeld durch die Gegenwart des Fe verändert ist, hat die obige Angabe der Feldstärke hier wenig Bedeutung).

Eine Anzahl von Versuchen wurden mit Bi gemacht, das Spuren von Sn und Pb enthielt.[1]) Der specifische Widerstand der benutzten Legirung war etwa fünfmal so gross als der von reinem Bi, die Aenderung pro Widerstandseinheit im Felde viel geringer als bei Bi, wie durch v. Ettingshausen und Nernst's Versuche[2]) bekannt ist; sie war wie bei reinem Bi senkrecht zu den Kraftlinien grösser als parallel dazu. Auch ein Unterschied zwischen constanten Strömen und Oscillationen war zu constatiren. Wird der Widerstand ausser Feld (hier mit Telephon gemessen) wieder zur Einheit genommen, so ist derselbe im Felde 10250 C.-G.-S.:

	Mit const. Str. c	Mit Oscillat. o	Differenz $o-c$
Senkr. Kraftl.	1,052	1,057	+0,005
Parall. „	1,030	1,036	+0,006

Die Legirung verhielt sich also bezüglich $o-c$ insofern verschieden von reinem Bi, als diese Differenz: 1) senkrecht zu den Kraftlinien hier nur $^1/_5$ so gross ist. 2) auch parallel zu den Kraftlinien positiv (bei Bi negativ) und ebenso gross ist, wie senkrecht dazu.

Antimon (Trommsdorff's „purissimum"), in Form eines gepressten Drähtchens (Länge 17 mm, Dicke 0,20 mm), an zwei Platindrähte angeschmolzen, die ihrerseits an kupferne

1) Die Legirung war nicht absichtlich bereitet worden, sondern es stellte sich bei einer Partie Draht nachträglich heraus, dass sie aus einem Stück Bi gepresst worden war, an dem von einem früheren Versuche etwas Löthzinn haftete. Der Löthzinngehalt kann kaum 1 Procent betragen haben.

2) v. Ettingshausen u Nernst, Wied. Ann. 33. p. 474. 1888.

Zuleitungen gelöthet waren, zeigte senkrecht zu den Kraftlinien das folgende Verhalten:

Magnetfeld C.-G.-S.	Widerstand für const. Str. c	Widerstand für Oscillat. o	Differenz $o-c$
0	1	0,9915	−0,0085
4210	1,005		
6620	1,012	1,002	−0,010

Es war also sowohl die schon von v. Ettingshausen beobachtete Widerstandszunahme im Felde[1]) (etwas grösser als bei v. Ettingshausen) zu constatiren, als auch eine Differenz zwischen constanten Strömen und Oscillationen. Die letztere nicht unähnlich der bei Bi gefundenen; vgl. mit Tab. I.

Tellur. (Drahtstückchen von 5 bis 10 mm Länge, 0,54 mm Dicke, aus Bunsen's Laboratorium erhalten, wahrscheinlich von Matthiessen stammend). Es wurde in drei Exemplaren geprüft. Wie Sb war es an Pt-Drähte geschmolzen und wurde nur senkrecht zu den Kraftlinien versucht. Sein Verhalten war sehr ähnlich dem des Antimons; es ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Tellurstäbchen Nr.	Magnetfeld C.-G.-S.	Widerstand für const. Str. c	Widerstand für Oscillat. o	Differenz $o-c$
1	0	1	0,9926	−0,0074
3	0	1	0,9960	−0,0040
„	11450	1,0016	0,9983	−0,0033
2	11450	1,003		

Die Widerstandszunahme im Felde ist also wie bei Sb sehr klein (ungefähr übereinstimmend mit der von v. Ettingshausen l. c. gefundenen). Die Widerstandsdifferenz $o-c$ ist, abweichend von Bi, immer negativ und ziemlich klein.

Es ist zu bemerken, dass die Widerstandsbestimmungen bei Te, insbesondere mit Telephon, mit möglichst kurzen Stromschlüssen und sehr vorsichtig gemacht werden mussten, da sich Erwärmung durch den Strom sehr bemerkbar machte.

1) v. Ettingshausen, Wien. Acad. 59. p. 714. 1887.

Der Widerstand verkleinerte sich durch geschlossen gehaltenen Strom; dementsprechend wurde der Temperaturcoëfficient negativ, $= -0{,}0022$ pro Grad Celsius gefunden (aus fünf Widerstandsbestimmungen bei Temperaturen von 0^0 bis 40^0 C.).

Vergleicht man die an den sieben untersuchten Leitern gefundenen Resultate, so kann man schliessen, dass das abweichende Verhalten gegen electrische Schwingungen, wie wir es auch auffassen mögen:

1) nicht in directem Zusammenhange mit dem Halleffecte steht, denn sonst hätte es Te in ausgezeichnetem Maasse zeigen müssen,

2) dass es, auch ausser Feld, nur bei Leitern auftritt, deren Widerstand durch Magnetisiren geändert wird.

Anhänge. — 16. Electrolytische Reinigung von Bi. — Wie schon angegeben (2.), sind die in Tab. I und II zusammengestellten Messungen an zwei Sorten Bi angestellt, von denen die eine „analytisch" rein war. (Dieses Bi war von Prof. Landolt für Prof. Quincke besonders sorgfältig gereinigt, höchst wahrscheinlich durch Fällungen mit Wasser). Es war wünschenswerth, auch electrolytisches Bi zu versuchen. Um solches darzustellen, ging ich wie Righi[1]) von einem salpetersauren Bade aus, durch dessen Electrolyse man leicht grössere Quantitäten von compactem Bi erhalten kann. Damit dasselbe aber rein sei, ist es, wie Versuche zeigten, erforderlich, dass das Bad so chlorfrei als möglich sei. Aus einem Chloridbade abgeschiedenes Bi ist kaum reiner als das ursprünglich aufgelöste. Da sich käufliches salpetersaures Bi („purissimum" von Tromsdorff) als ziemlich Cl-haltig zeigte, wurde zu den unten mitzutheilenden Messungen das Bi aus einem besonders bereiteten Bade abgeschieden: Wismuthmetall wurde in destillirter, fast ganz Cl-freier Salpetersäure unter mässigem Erwärmen gelöst, so dass noch ein Antheil des Metalles überschüssig blieb, zur Lösung (ungefähr 2 Vol.) Wasser gesetzt, bis eine bleibende Trübung einzutreten begann, und filtrirt. Als Anode diente

1) Righi, Mem. dell' Acad. delle Sc. di Bologna (4) 5. im Sep.-Abdr. p. 22. 1883.

eine gegossene Platte aus Bi ($8 \times 4 \times 0{,}7\ cm^3$; die Anode, sowie das zum Bade gelöste Bi sollen nicht zu unrein sein), als Kathode ein gleich grosses dünnes Platinblech. Die Stromdichte an der Kathode soll 0,007 $\frac{Amp.}{Cm^2}$ nicht überschreiten, sonst tritt Gasentwicklung ein und das Bi wird nicht compact. War der Strom 10 bis 30 Stunden gegangen, so wurde die Electrolyse unterbrochen. Die Kathode war dann an der einen Seite mit einer dicken, festen Schicht von Bi bedeckt, von der sich das Pt-Blech leicht abziehen liess. Immer war die Bi-Schicht gekrümmt, die convexe Seite der Anode zugewandt. Die Anode fand sich mit einer dicken, weissen Kruste bedeckt, welche in concentrirter HCl auflösbar war. War das gewonnene Bi abgelöst, die Anode gereinigt und gut gewaschen, das Bad filtrirt, so konnte die Electrolyse von neuem beginnen.

Zur Beurtheilung der Reinheit des bei verschiedenen Electrolysen gewonnenen Wismuths diente dessen electrische Leitfähigkeit. Sie wurde bestimmt, nachdem das Bi unter Paraffin zusammengeschmolzen und dann zu Draht gepresst worden war. Wie schon Righi[1]) angibt und auch van Aubel[2]) findet, ist die Leitfähigkeit eine sehr empfindliche Probe auf Reinheit des Bi; sie erwies sich als viel empfindlicher als die Widerstandszunahme im Felde (s. 18).

17. Drahtpressen. — Das Wismuth wird bei erhöhter Temperatur durch das Loch am Boden eines Stahlcylinders mit Stempel herausgepresst, und erhält so Drahtform. Anfangs benutzte ich die Matthiessen'sche Pressvorrichtung,[3]) welche ohne grosse Schwierigkeit Draht von 0,2 mm bis 1 mm Durchmesser lieferte, wenn ein sehr kräftiger Schraubstock und sorgfältig gearbeitete Stahlcylinder angewandt wurden. Hauptsache ist gleichmässiges Durchwärmen des mit Bi gefüllten Cylinders. Dünnere Drähte als 0,2 mm zu pressen, gelang nur schwierig. Antimon bereitet Schwierigkeiten, da der dabei nöthige Druck so gross, resp. die Temperatur so hoch sein muss, dass die Stahlcylinder und Stempel sehr leiden.

1) Righi, Acad. dei Linc. (3) **19.**, im Separatabdr. p. 23 ff. 1884.
2) Edm. van Aubel, Phil. Mag. (5) **28.** p. 347. 1889.
3) Matthiessen, Pogg. Ann. **100.** p. 177. 1857.

Später liess Prof. Quincke eine kleine hydraulische Presse zum Wismuthpressen herrichten. Die Vorrichtung bewährte sich ausserordentlich,[1]) und man konnte mit Leichtigkeit fast beliebig lange Stücke (bis zu 25 m) des zerbrechlichen Materials erhalten.

Wir pressten bis zu 2 mm dicken Draht. Fig. 5 zeigt die Einrichtung. Auf die untere der zwei Platten der hydraulischen Presse, P_1, wurde zunächst eine Asbestplatte a_1, darauf ein dicker Eisenklotz E gesetzt. Dieser Eisenklotz (4 cm hoch, oben und unten flach) war horizontal tunnelartig durchbohrt (Weite des Tunnels T 2,5 cm). Die dünne Decke dieses Eisentunnels war in dessen Mitte nach oben durchbrochen, sodass dort ein Loch nach aussen führte. Auf dieses Loch wurde der mit Bi gefüllte Stahlcylinder C mit Stempel S so gesetzt, dass der herausgepresste Draht W durch das Loch abwärts in den Tunnel gelangte und durch diesen seitlich herausgezogen werden konnte. Die Presscylinder waren cylindrisch ausgebohrte cubische Stahlklötze von ca. 4,5 cm Kante; die Weite ihrer Bohrung = Dicke des Stempels betrug 1 cm, sodass sie etwa 20 g Bi fassten. Oben auf den Stempel wurde dann zur Schonung der Presse noch eine Eisenplatte e und eine Asbestplatte a_2 gelegt, welche ihrerseits von der oberen Platte der hydraulischen Presse, P_2, gedrückt wurden. Eisenklotz und Cylinder, fast vollgegossen mit Bi, sammt Stempel wurden erst auf einem Sandbade vorgewärmt, dann in die Presse gebracht und durch zwei schief dagegen-

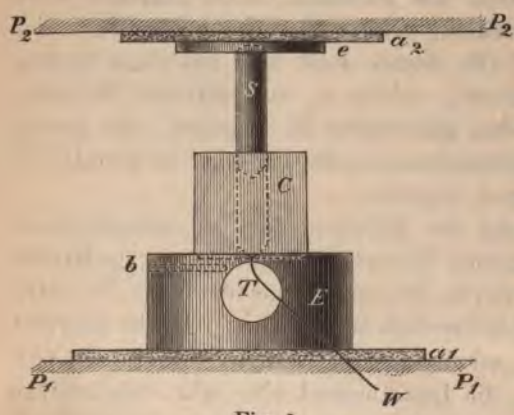


Fig. 5.

1) Sie wurde von Hrn. Mechaniker L. Zimmermann in Heidelberg geliefert.

brennende kleine Bunsenflammen heiss gehalten. Durch einige besonders angebrachte seitliche Bohrungen (z. B. *b*) oder anderswo konnte ein Thermoelement (Pt-Neusilber) eingeschoben werden, und so die Temperatur, bei der gepresst wurde, bestimmt werden. Zwischen 150° und 260° C. ist das Bi gut pressbar (Schmelzpunkt ca. 268° C.). Die Consistenz eines Stückes Bi zeigte sich bei 230° bis 260° (Oelbad) sehr ähnlich der von Wachs bei 0°: mit einiger Kraft ist es knetbar, aber doch auch zerbrechlich. Ebenso ist auch Bi-Draht bei höherer Temperatur nicht so zerbrechlich, wie bei gewöhnlicher. Seine Geschmeidigkeit oder Biegsamkeit nimmt insbesondere von 30° bis 70° stark zu, von 70° bis 100° noch ein wenig. Die in 15. benutzte Bi-Sn-Pb-Legirung verhielt sich trotz des geringen Sn-Pb-Gehaltes anders; Draht aus derselben hat bei 50° C. ein Maximum der Biegsamkeit oder Unzerbrechlichkeit, bis 100° wird er wieder etwas zerbrechlicher.

18. Verhalten von electrolytischem Wismuthdraht; absoluter Widerstand und Temperaturcoëfficient. — Meterlange Drähte, sämmtlich von nahezu 0,3 mm Dicke, wurden zur Bestimmung der Leitfähigkeit zwischen passenden Kupferklemmen befestigt; ihre Länge und Durchmesser mit der erforderlichen Genauigkeit gemessen.

In der folgenden Tabelle sind die Widerstände zusammengestellt, wie sie sich an dem wie angegeben hergestellten Draht aus electrolytischem, reinen Bi, ergeben haben. Auch wurden kürzere Stücke derselben Drähte im Magnetfelde 11200 C.-G.-S. untersucht und die Zahlen ebenfalls der Tabelle beigefügt. Dieselbe enthält schliesslich zum Vergleiche noch die entsprechenden Zahlen für einige andere Sorten Bi (Nr. 1, 2, 11, 12, 13). Der specifische Widerstand ist sowohl in S.-E. für 1 m und 1 qmm, also im Vergleich mit Hg, als auch in absolutem Maasse angegeben. Im übrigen Theil der Tabelle ist dieser Widerstand $c_0 = 1$ gesetzt, wie in allen vorhergehenden Tabellen. Die Wiederstände für Oscillationen o_0 und o sind nicht besonders angegeben; es genügen die Differenzen $o_0 - c_0$ ausser Feld und $o - c$ im Felde.

Tabelle III.

Nr.	Wismuth-Sorte	Gepresst bei ° C.	Magnetfeld Null: Spec. Widerst. für const. Ströme, $= c_0$ S.-E. $\frac{qmm}{m}$	Magnetfeld Null: Spec. Widerst. für const. Ströme, $= c_0$ absolut $\frac{cm^3}{sec}$	Magnetfeld Null: bei ° C.	Magnetfeld Null: Diff. $c_0 - c_0$	Magnetfeld 11200 C.-G.-S. ⊥ Kraftlinien, $c_0 = 1$ gesetzt: Wid. f. const. Str. c	Diff. $c - c$	bei ° C.
1	Wismuth, verwandt zu Anode und	180	1,626	$153{,}4 \cdot 10^3$	21,7	−0,00267			
2	Bad für die electrolyt. Reinigung	170	1,603	151,2	„	136	1,433	+0,032	23,8
3		230	1,227	$115{,}7 \cdot 10^3$	22,0	−0,00169	1,503	+0,026	21,0
4		220	1,183	111,5	„	212	1,501	18	21,3
5	Das obige Wismuth electrolytisch	195	1,152	108,6	„		1,496	12	21,6
6	gereinigt. Sämmtliche Drähte	190	1,163	109,6	„	206	1,490	13	20,8
7	aus derselben Probe, aber bei ver-	155	1,153	108,8	„	098	1,478	17	22,6
8	schiedener Temperatur gepresst	„					1,477	12	„
9		„					1,485	13	19,9
10		„					1,485	15	20,4
11	„Analytisch“ reines Bi. Theilw. ver-	260	1,539	$145{,}2 \cdot 10^3$	19,7	−0,00338	1,525	+0,031	16
12	wandt für Tab. I und II	240	1,483	139,9	„	285			
13	Tab. I gibt:	?					1,485	+0,031	

Aus dieser Tabelle lässt sich ersehen:

1) Aus Nr. 3 bis 7, dass die Presstemperatur einen Einfluss auf sämmtliche Widerstandsgrössen des Bi-Drahtes hat. Je höher diese Temperatur, desto ausgeprägter erscheinen alle Eigenthümlichkeiten des Wismuths. Der specifische Widerstand ist grösser, die Aenderung im Felde ist grösser und der Unterschied $o - c$ ist grösser.

2) Der specifische Widerstand ist viel empfindlicher für Verunreinigungen, als die Widerstandsänderung im Felde (vgl. Nr. 1 und 2 mit 6 und 7). Wie schon Righi und viele Andere festgestellt haben, wird der erstere durch Verunreinigungen vergrössert, die letztere verkleinert.

3) Das „analytisch" reine Bi, wie die eine zu Tab. I und II verwandte Sorte (vgl. 2), verräth durch seinen grossen specifischen Widerstand (vgl. Nr. 12 und 3) Unreinheit, die jedoch, wie man sieht, auf die Eigenschaften im Magnetfelde ohne merkbaren Einfluss war.

4) Durch Vergleichung von Nr. 13 (denselben Curven, wie Tab. I entnommen) mit Nr. 6 bis 10 sieht man, dass Tab. I (u. II) für electrolytisches Bi, gepresst bei 155 bis 190° C., gelten könnten. Wie hoch die Presstemperatur bei diesen Drähten wirklich war, ist nicht gemessen worden; es ist wahrscheinlich, dass sie etwas höher als 190° C. gewesen ist.

5) Wie verschiedene Messungen derselben Grösse etwa stimmen, ist aus Nr. 7 bis 10 zu ersehen, die an zwei verschiedenen Drahtstücken gemessen sind, 7 und 8 an dem einen, 9 und 10 an dem anderen. Beide Stücke sind demselben längeren Stück entnommen.

Für die zwei zu den Messungen der Tab. I und II benutzten Bi-Sorten, sowie für electrolytisches Bi wurde auch der Temperaturcoëfficient des Leitungswiderstandes bestimmt; bei letzterer Sorte besonders sorgfältig.

Bi-Sorte	Temp.-Intervall	Temperaturcoëfficient
Mit Spuren Zn und Fe . . .	0° bis 20° C.	+0,0021[1]
„ „ „ „ „ . . .	20 „ 34	+0,0028[1]
„analytisch" rein	0 „ 36	+0,0052[1]
electrolytisch, gepr. bei 230° .	0 „ 100	+0,00458

In Uebereinstimmung mit den Resultaten von Edm. van Aubel[2]) ist der Temperaturcoëfficient des electrolytisch reinen Bi zwischen 0 und 100° constant gefunden worden; auch war er bei absteigenden Temperaturen derselbe wie bei aufsteigenden.

Vergleichen wir zum Schlusse noch die von uns gefundenen Widerstandszunahmen im Felde (constante Ströme) mit denen anderer Beobachter[3]):

Wismuth	Beobachter	Widerst. f. const. Str.; ohne Feld = 1 gesetzt. Feld 11200 C.-G.-S.	Feld 1560 C.-G.-S.
gereinigt, gegossen . .	v. Ettingshausen u. Nernst	1,313[4]) bis 1,436[5])	
Electrolyt., gegossen, langsam oder rasch gekühlt	van Aubel		1,029 (bei 0°)[6])
Electrolyt., Schicht . .	Leduc	1,288 bis 1,401[7])	
„ Draht, gepr. bei 155°	Verf.	1,481[9])	1,035[8])
Electrolyt., Draht, gepr. bei 230°	„	1,503[9])	

Man sieht, dass die bisher beobachteten Widerstands-

1) Lenard u. Howard, l. c. p. 343.

2) Edm. van Aubel, l. c. p. 347.

3) Eine sehr vollständige Zusammenstellung von specifischen Widerständen und Temperaturcoëfficienten verschiedener Beobachter siehe bei Edm. van Aubel, l. c. p. 349.

4) v. Ettingshausen, Wien. Ber. **59.** p. 644. 1887 (schwach extrapolirt).

5) v. Ettingshausen u. Nernst, Wied. Ann. **33.** p. 478. 1888.

6) van Aubel, l. c. p. 342 u. 344.

7) Leduc, Journ. de Phys. (2) **6.** p. 184. 1887.

8) Aus Tab. I.

9) Aus Tab. III.

änderungen von Bi bedeutend kleiner sind[1]), als sie an unseren Drähten sich zeigten; eine gute Bürgschaft für die Reinheit unseres Wismuths. Man sollte denken, dass ein Theil dieser grossen Aenderung eben durch die Structur der Drähte bedingt ist, indessen Righi (soviel mir bekannt, der einzige, der Draht und gegossenes Bi hierauf direct verglichen hat) gibt an[2]), dass gepresste Drähte weniger Aenderung zeigten, als gegossene Stäbe. Noch von zwei Punkten hängt die Widerstandsvermehrung im Felde in kleinem Maasse ab. Erstens von der Form des Bi-Stückes. Je mehr diese das Zustandekommen Hall'scher Ströme erlaubt, desto grösser wird die Widerstandsänderung erscheinen.[3]) Bei Drähten fällt dieser Einfluss so vollständig als möglich weg. Zweitens von der Wärmeleitungsfähigkeit der Umgebung des Bi (wegen dem Transversaleffect)[4]); je grösser diese ist, desto grösser die Widerstandsänderung. Der Einfluss kann einige Procente betragen. Bei den in 7. beschriebenen Versuchen, wo Bi in verschiedenen Medien gemessen wurde, zeigte sich kein bestimmter Einfluss der Umgebung, und man könnte daraus schliessen (obgleich bei den Versuchen nicht in erster Linie auf die Widerstandsänderung geachtet wurde), dass bei den dünnen Drähten der innere Wärmeaustausch zwischen verschiedenen Punkten des Querschnittes ein so guter war, dass die Umgebung kaum mehr in Betracht kam. War dies der Fall, so hätten wir auch aus diesem Grunde die Widerstandsänderung der Drähte kleiner erwarten müssen, statt grösser.

19. Widerstand von Bi unter verschiedenen Winkeln zu den Kraftlinien. — Das in 3. benutzte „Fädchen" wurde an einem getheilten Kreise so befestigt, dass es unter allen messbaren Winkeln zu den Kraftlinien eines Feldes von 5400 C.-G.-S. gestellt werden konnte. Der

1) Die von Goldhammer (Wied. Ann. **36.** p. 811. 1889) u. Tomlinson (Phil. Mag. (5) **25.** p. 285. 1888) erhaltenen Widerstandsänderungen sind im Vergleiche zu denen der obigen Tabelle verschwindend klein, sehr wahrscheinlich ist also das Bi dieser Beobachter sehr unrein gewesen.

2) Righi, Reale Acad. dei Linc. (3) **19.**, im Seperatabdr. p. 29. 1884.

3) v. Ettingshausen, l. c.

4) v. Ettingshausen, Wied. Ann. **33.** p. 126. 1888.

Widerstand wurde von 10 zu 10° zweimal im Kreise herum mit Telephon gemessen. Folgendes sind die Widerstände, auf einen Quadranten reducirt und zu Mitteln vereinigt. Der Widerstand ausser Feld ist wieder zur Einheit genommen.

Winkel θ Draht-Kraftlinien		Widerstand W beob.	ber.
parallel	0°	1,103	1,097
„	10	1,094	1,099
„	20	1,106	1,105
„	30	1,118	1,118
„	40	1,134	1,136
„	50	1,159	1,156
„	60	1,168	1,174
„	70	1,190	1,187
„	80	1,194	1,193
senkrecht	90	1,193	1,195

Die unter „berechnet“ gegebenen Widerstände sind aus der Gleichung:

$$W = a + b \sin^2\theta - c \sin^2 2\theta \cos 2\theta$$

erhalten, welche den beobachteten sich möglichst gut anpassend construirt worden ist; bei dem von mir benutzten Magnetfeld (5400) war $a = 1{,}097$; $b = 0{,}098$; $c = 0{,}010$.

Phys. Inst. d. Univ. Heidelberg, Januar 1890.

VI. *Leichte Herstellung der wirksamen Funken zu den Hertz'schen Versuchen; von H. Classen.*

Bei Gelegenheit der Nachahmung der Hertz'schen Versuche im physikalischen Staatslaboratorium zu Hamburg wurde eine Beobachtung gemacht, durch welche es in sehr einfacher Weise gelingt, die von verschiedenen Beobachtern empfundene bedeutende Schwierigkeit, die primäre Funkenstrecke längere Zeit hindurch gleichmässig wirksam zu erhalten, in einfacher Weise zu heben. In ähnlicher Weise wie schon Rijke[1]) die Einwirkung eines Luftstromes auf den Unterbrecherfunken eines Inductoriums benutzte, um eine stärkere Wirkung in der secundären Rolle zu erzielen, lässt sich auch der Entladungsfunke des Inductoriums selbst und damit seine Inductionswirkung auf irgend welche andere Leiter beeinflussen.

Bei den Versuchen wurde ein grosser Ruhmkorff'scher Inductionsapparat mit sehr schnell arbeitendem Depretz'schen Unterbrecher verwendet, der Funken bis zu 14 cm geben konnte. Werden die Enden der secundären Rolle mit Conductoren belastet und die Entladungskugeln auf wenige Centimeter genähert, so geschieht die Entladung meist in Gestalt eines continuirlichen rosa Lichtbandes und ist unbrauchbar für die Hertz'schen Versuche. Sobald man jedoch dieses Lichtband fortbläst, sodass centimeterlange spitze Flammen zur Seite heraustreten, so treten sofort scharfe, hellleuchtende Funken zwischen den Kugeln auf. Dementsprechend wurde nun der Luftstrom einer Münke'schen Wasserluftpumpe continuirlich zwischen den Kugeln hindurchgeblasen und dadurch erreicht, dass die scharfen, knatternden Funken ganz continuirlich übergingen und sich ganz ohne Schwierigkeit stundenlang erhalten liessen. Eine Reihe der Hertz'schen Versuche liess sich nunmehr leicht nachmachen; auch wenn der Luftstrom durch einen Dampfstrahl ersetzt wurde, blieb die Wirkung die gleiche. Das

1) Rijke, Pogg. Ann. **117**. p. 276. 1862.

ganze Aussehen des Vorganges legt die Vermuthung nahe, dass bei der gewöhnlichen Entladung durch ein Lichtband fortwährend fortgerissene Metalltheilchen eine dauernde Leitung herstellten und dass erst nach Hinwegblasen dieser Theilchen der eigentliche Entladungsfunke zu Stande kommt. Auch der Einfluss der ultravioletten Belichtung, der von verschiedenen Beobachtern als höchst störend bezeichnet wird, würde nach der Arbeit von Lenard und Wolff[1]) über die Zerstäubung der Körper durch Belichtung hiermit in Uebereinstimmung sein.

Hamburg, Physikal. Staatslaboratorium, 4. Jan. 1890.

1) Lenard u. Wolff, Wied. Ann. **37**. p. 443. 1889.

Berichtigung.

Bd. XXXIX. Seite 149 letzte Zeile lies „Wied." statt Pogg.